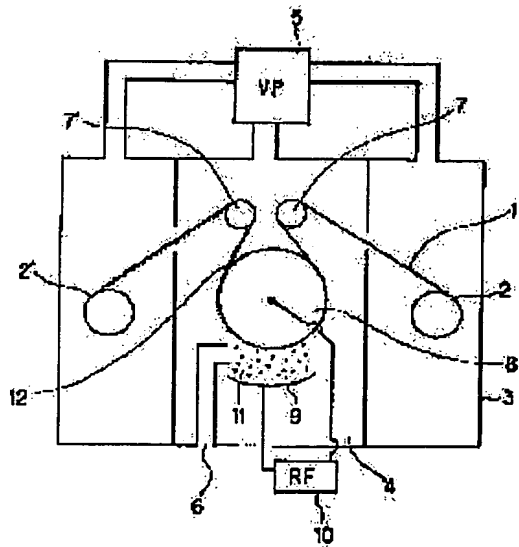


(11)Publication number : 2000-336196  
(43)Date of publication of application : 05.12.2000



[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the laminated film characterized by forming much more titanium oxide film at least using the plasma-CVD equipment in which the temperature control of a high polymer film is possible on the high polymer film controlled by the temperature within the limits of -10-150 degrees C.

[Claim 2] The manufacture approach of the laminated film according to claim 1 characterized by forming much more silica film in the high polymer film controlled by the temperature within the limits of -10-150 degrees C at least using said plasma-CVD equipment.

[Claim 3] The reaction chamber where material gas is introduced for said plasma-CVD equipment at least, It has the plasma generating manual stage which generates the plasma between the drum for membrane formation in which a temperature control is possible, and said drum for membrane formation. By being conveyed in the reaction chamber where material gas was introduced continuously, a Webb-like high polymer film on said drum for membrane formation. The manufacture approach of the laminated film according to claim 1 or 2 characterized by being equipment with which the film is formed on said high polymer film at the same time temperature control of said high polymer film is performed.

[Claim 4] The manufacture approach of a laminated film according to claim 3 that said reaction chamber is characterized by carrying out two or more arrangement along with the periphery of said drum for membrane formation.

[Claim 5] The acid-resisting film with which a refractive index is characterized by coming to carry out the laminating of the 2.9 or less (wavelength of  $\lambda = 550\text{nm}$ ) or more 2.0 titanium oxide film much more at least by the plasma-CVD method on a high polymer film.

[Claim 6] The acid-resisting film according to claim 5 characterized by forming the silica film which comes to carry out a laminating by the plasma-CVD method on a high polymer film in the field in which said titanium oxide film of said high polymer film was formed.

[Claim 7] The acid-resisting film according to claim 6 characterized by the outermost layer being said silica film.

[Claim 8] An acid-resisting film given in one from claim 5 characterized by carrying out the laminating of the film which the rebound ace court layer was formed on said high polymer film, and was formed by said plasma-CVD method on said rebound ace court layer to claim 7 of claims.

[Claim 9] The acid-resisting film according to claim 8 characterized by forming the inside refractive-index layer on said rebound ace court layer.

[Claim 10] It is not from claim 5 characterized by said high polymer film being one shaft, biaxial-stretching polyester film, or a triacetyl cellulose film to claim 9, but is an acid-resisting film given in that claim.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the laminated film for forming the titanium oxide film etc. on a high polymer film by the plasma-CVD method, and the acid-resisting film obtained by this manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Transparent substrates, such as glass and plastics, are used for the various displays used for computers, such as a liquid crystal display, a plasma display, and CRT, a word processor, television, and a display board, display objects, such as an instrument, a reflector glass, goggles, and a windowpane. And in order to let those transparent base materials pass and to read the information on an alphabetic character, a graphic form, and others, when light reflects on the front face of a transparent base material, there is a fault of being hard coming to read those information.

[0003] Then, giving an acid-resisting function to a base material is performed. As an approach for giving an acid-resisting function, the approach of forming the antireflection film which consists of inorganic compounds, such as silicon oxide (it may consider as a "silica" hereafter), a zirconium dioxide, titanium oxide, and magnesium fluoride, by various approaches is in a transperence base material directly, for example. Since it has a high refractive index, especially titanium oxide is used suitable for the high refractive-index layer of an antireflection film. However, when it was going to form the antireflection film layer which contains titanium oxide etc. in a direct transperence base material, the magnitude of the transperence base material which can be formed, thickness, and a configuration (a front face is a curved surface etc.) had much constraint.

[0004] Therefore, the approach of sticking the high polymer film which formed the antireflection film which consists of titanium oxide film etc., and formed the antireflection film on the transparent high polymer film on the base material which can ask for an acid-resisting function is proposed. According to this method, the cost for becoming possible to mitigate constraint by the form of a transperence base material sharply, and giving an acid-resisting function to the front face of a transperence base material can also be reduced.

[0005] By the way, as a means for forming antireflection films, such as film of titanium oxide, there are approaches, such as wet coating by the vacuum deposition method, the sputtering method and a heat CVD method, or the sol gel process. However, the following problems are produced when it is going to form the titanium oxide film on a high polymer film by these approaches.

[0006] In the vacuum deposition method which made titanium and a titanac-acid ghost the Hara material, adhesion with a base material is bad. Moreover, by the sputtering method which used titanium and a titanac-acid ghost as the target, problems, like the generation rate of the titanium oxide film is very slow are produced.

[0007] Next, it must set with Heat CVD and a base material must be made into high temperature for the approach of oxidizing and decomposing material gas and forming a thin film with the heat energy of a base material. For example, as for the base material temperature in the case of

forming the titanium oxide film, about 300–500 degrees C is needed with a heat CVD method. If such an elevated temperature is added to a high polymer film base material, since decomposition and oxidization of a high molecular compound will be produced, it is impossible to be a heat CVD method and to form the titanium oxide film on a high polymer film.

[0008] Moreover, when forming the titanium oxide film by wet coating by a sol gel process etc., thin-film-izing of the titanium oxide film, equalization of membraneous quality, and thickness control become difficult. If a thin film with the homogeneous thickness of dozens of nm – hundreds of nm is not formed without the variation in the thickness within a field by regular thickness, it will become impossible to demonstrate the optical function which meant by the design, in using the titanium oxide film as an acid-resisting layer. However, when the titanium oxide film for acid-resisting layers is formed by the technique of wet wet coating by a sol gel process etc., it is difficult to fill such a strict demand.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the acid-resisting film obtained by the manufacture approach of a laminated film that a membrane formation rate has the optical engine performance usable as an acid-resisting film highly, and the manufacture [ form / membranes / and ] approach at decomposition of a high polymer film, elongation, and the temperature that deformation does not produce, when it is made also as that of such the actual condition and forms the titanium oxide film for acid-resisting layers etc. on a high polymer film base material.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the manufacture approach of the laminated film characterized by forming much more titanium oxide film at least in claim 1 using the plasma-CVD equipment in which the temperature control of a high polymer film is possible on the high polymer film controlled by the temperature within the limits of –10–150 degrees C, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0011] It becomes possible to form the titanium oxide film simple, without being able to hold the skin temperature of the film concerned at –10–150 degrees C, and therefore producing disassembly of a film, elongation, and deformation by using a plasma-CVD method, in case the titanium oxide film is formed on a high polymer film. Here, a plasma-CVD method is the membrane formation approach using the phenomenon which an atom or a molecule radical kind is generated, adheres to a solid-state front face, emits an volatile molecule further according to surface reaction in many cases, and is incorporated on a solid-state front face by carrying out plasma production in the reaction chamber where predetermined gas was introduced.

[0012] You may make it form much more silica film in the high polymer film controlled by the temperature within the limits of –10–150 degrees C at least in invention indicated by above-mentioned claim 1, using the above-mentioned plasma-CVD equipment so that it may indicate to claim 2.

[0013] In above-mentioned claim 1 or invention according to claim 2 The reaction chamber where material gas is introduced for the above-mentioned plasma-CVD equipment at least so that it may indicate to claim 3, It has a plasma generating means to generate the plasma between the drum for membrane formation in which a temperature control is possible, and the above-mentioned drum for membrane formation. By conveying a Webb-like high polymer film on the above-mentioned drum for membrane formation in the reaction chamber where material gas was introduced continuously, it is desirable that it is equipment with which the film is formed on the above-mentioned high polymer film at the same time temperature control of the above-mentioned high polymer film is performed.

[0014] By using such equipment, it becomes possible to form the bipolar membrane of the titanium oxide film, the titanium oxide film, and the silica film continuously on a long film also in a Webb-like high polymer film. Moreover, the above-mentioned film is conveyed on the drum for membrane formation, and the above-mentioned titanium oxide film etc. is formed in the drum lifting for membrane formation concerned. Therefore, by controlling the temperature of the drum for membrane formation, it is possible to control the temperature of the above-mentioned high polymer film, and membrane formation in the low-temperature condition which deformation of a

film etc. does not produce is attained. Here, the aperture for the electrode connected to the power source as a plasma generating manual stage, a coil, an antenna, or electromagnetic wave installation etc. is mentioned.

[0015] Along with the periphery of the above-mentioned drum for membrane formation, two or more arrangement of the above-mentioned reaction chamber may be carried out so that the plasma-CVD equipment used for above-mentioned claim 3 by invention of a publication may be indicated to claim 4. It is because it has an advantage, such as becoming possible to manufacture the titanium oxide film and the silica film by one actuation by introducing into another reaction chamber the material gas which serves as a raw material of the titanium oxide film, for example, and the material gas used as the raw material of the silica film, if two or more reaction chambers are arranged. Moreover, two or more arrangement may be carried out also with the drum for membrane formation.

[0016] This invention offers the acid-resisting film characterized by carrying out the laminating of the 2.9 or less (wavelength of  $\lambda = 550\text{nm}$ ) or more 2.0 titanium oxide film much more at least by the plasma-CVD method on a high polymer film, and a refractive index becoming so that it may indicate to claim 5.

[0017] Since the titanium oxide film by which the laminating was carried out is formed by the plasma-CVD method on a high polymer film, it can consider as the quality acid-resisting film which has the refractive index which needs the titanium oxide film, and does not have degradation of a high polymer film etc. Moreover, 2.0 (wavelength of  $\lambda = 550\text{nm}$ ) or more are required for a refractive index as an optical property for which the titanium oxide film concerned is asked. That with which the refractive index concerned is not filled this into 2.0 has imperfect membrane formation of the titanium oxide film itself, and it is because it is less than the criteria searched for as a product of an acid-resisting film. Moreover, since the refractive index of the titanium oxide film was not usually able to become 2.9 (wavelength of  $\lambda = 550\text{nm}$ ) or more, the upper limit of the refractive index of the titanium oxide film in this invention was set to 2.9.

[0018] In invention indicated by above-mentioned claim 5, as indicated to claim 6, you may be the acid-resisting film with which the silica film which comes to carry out a laminating by the plasma-CVD method on a high polymer film is formed in the field in which said titanium oxide film of said high polymer film was formed.

[0019] In invention indicated by above-mentioned claim 6, it is desirable that the outermost layer is the above-mentioned silica film so that it may indicate to claim 7. It is because the acid-resisting effectiveness is large when it uses as an outermost layer of an acid-resisting film, since the silica film had the low refractive index compared with the titanium oxide film and the reflection factor was also small. Moreover, since the surface energy is comparatively small, the silica film is equipped with antifouling property and water repellence. Therefore, it is because antifouling property and water repellence can also be given to an acid-resisting film.

[0020] It is desirable that it is the acid-resisting film with which the laminating of the film which the rebound ace court layer was formed on the above-mentioned high polymer film, and was formed by the describing [ above ] plasma-CVD method on the above-mentioned rebound ace court layer is carried out so that it may be indicated by one from above-mentioned claim 5 to claim 7 of claims and an acid-resisting film may be indicated to claim 8. Thus, by preparing a rebound ace court layer, it is because abrasion-proof nature can be given to an acid-resisting film.

[0021] Moreover, in invention indicated by above-mentioned claim 8, it is desirable that the inside refractive-index layer is formed on the above-mentioned rebound ace court layer so that it may indicate to claim 9. Thus, by forming an inside refractive-index layer, it is because the acid-resisting effectiveness can be raised.

[0022] In invention given in one from above-mentioned claim 5 to claim 9 of claims, it is desirable that the above-mentioned high polymer film is one shaft, biaxial-stretching polyester film, or a triacetyl cellulose film so that it may indicate at claim 10. Since polyester film is excellent in transparency and thermal resistance, it can use as an acid-resisting film in various applications, and a triacetyl cellulose film is also because it is suitable for the acid-resisting film as well as polyester film in that it does not have an optical anisotropy.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. The manufacture approach of the laminated film of this invention is characterized by forming the titanium oxide film at least using the plasma-CVD equipment in which the temperature control of a high polymer film is possible on the high polymer film controlled by the temperature within the limits of -10-150 degrees C.

[0024] As plasma-CVD equipment used for this invention, especially if the temperature control of a high polymer film is possible, it is not limited, and there is especially no limit also in a power line period or a plasma production method. The manufacture approach of the laminated film which formed the titanium oxide film on the high polymer film using such plasma-CVD equipment is explained using drawing 1.

[0025] First, the Webb-like high polymer film 1 begins to be rolled from base material volume \*\*\*\*\* 2, and is introduced into the reaction chamber 4 of the plasma CVD in a vacuum housing 3. This whole reaction container 3 is exhausted by the vacuum pump 5. Moreover, the organic titanium compound gas and oxygen gas of a convention flow rate are supplied from the material gas inlet 6 to coincidence, and the interior of a reaction chamber 4 is always filled with these gas of a constant pressure in the reaction chamber 4.

[0026] Next, through the reversal roll 7, the high polymer film 1 which began to be rolled from base material volume \*\*\*\*\* 2, and was introduced into the reaction chamber 4 coils around the drum 8 for membrane formation, and it is sent in the direction of reversal roll 7', synchronizing with rotation of the drum 8 for membrane formation. At this time, a temperature control is possible for the drum 8 for membrane formation, and the skin temperature of a high polymer film 1 and its skin temperature of the drum 8 for membrane formation are almost equal at this time. Therefore, the skin temperature of the high polymer film 1 which titanium oxide deposits at the time of plasma CVD, i.e., the membrane formation temperature of plasma CVD, is controllable to arbitration. In this example, the membrane formation temperature in the case of forming the titanium oxide film 12 on a high polymer film 1 by plasma CVD is displayed with the skin temperature of the drum 8 for membrane formation at that time.

[0027] Between an electrode 9 and the drum 8 for membrane formation, RF electrical potential difference is impressed according to a power source 10. Not only a radio wave but at this time, the frequency of a power source can use a frequency suitable from a direct current to microwave. And the plasma 11 occurs around these two electrodes by impressing RF electrical potential difference between an electrode 9 and the drum 8 for membrane formation. And organic titanium compound gas and oxygen gas react in this plasma 11, it deposits on the high polymer film 1 which generated titanium oxide and coiled around the drum 8 for membrane formation, and the titanium oxide film 12 is formed. Then, the high polymer film 1 by which the titanium oxide film 12 was formed in the front face is rolled round by base material rolling-up section 2' through reversal roll 7'.

[0028] As mentioned above, in this invention, formation of the titanium oxide film 12 is possible, without exposing a high polymer film 1 to an elevated temperature, and carrying out elongation, deformation, curl, etc., since the titanium oxide which organic titanium compound gas and oxygen gas reacted chemically by the plasma 11, and was generated accumulates on the high polymer film 1 cooled by suitable temperature on the drum 8 for membrane formation and forms the titanium oxide film. Furthermore, the film of a desired optical property can be obtained in the plasma-CVD method of this invention, without changing an ingredient, since it is wide range and the refractive index of the titanium oxide film 12 formed, thickness, etc. can be controlled by control of delivery SUPITO of an ingredient quantity of gas flow and a pressure, discharge conditions, and a high polymer film 1.

[0029] An ingredient, conditions, etc. which are used for below by this invention are explained in more detail.

[0030] As an ingredient usable as an organic titanium compound of this invention  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  (titanium tetra-i-propoxide),  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$  (titanium tetra-methoxide),  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (titanium tetra-ethoxide),  $\text{Ti}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$  (titanium tetra-n-propoxide), The titanium alkoxide of  $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$  (titanium tetra-n-butoxide) and  $\text{Ti}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$  (titanium tetra-t-butoxide) is

mentioned. the -- also stroking -- Ti (i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (titanium tetra-i-propoxide) and Ti (t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (titanium tetra-t-butoxide) are suitable at the reason vapor pressure is high.

[0031] Moreover, these organic titanium compounds evaporate with a liquid carburetor, and are introduced into a reaction chamber in the state of organic titanium compound gas. Oxygen gas is also introduced in a reaction chamber. This oxygen gas is bearing a role of reactant gas for reacting with organic titanium compound gas and generating titanium oxide. Moreover, rare gas may be used as carrier gas of organic titanium compound gas. As for the flow rate (oxygen gas / organic titanium compound gas) of oxygen gas and organic titanium compound gas, it is desirable that it is five or more. If smaller than this range, the refractive index of the titanium oxide film with which the carbon content mixed into the film increased, and was formed will decrease. The suitable pressure in a reaction chamber is 1 or less Torr. It is because the problem of the refractive index of the formed titanium oxide film and the fall of a mechanical strength will arise if a pressure becomes larger than 1Torr. Moreover, as for the partial pressure of organic titanium compound gas, it is desirable that it is 10 to 1 or less Torr. If the partial pressure of organic titanium compound gas becomes larger than 10-1Torr, the problem that an organic titanium compound liquefies in a reaction chamber will arise.

[0032] As an usable high polymer film of this invention, although transparency is required, a triacetyl cellulose film, a diacetyl cellulose film, an acetate-butylate cellulose film, a polyether sulphone film, the Pori acrylic film, a polyurethane system film, polyester film, a polycarbonate film, a polysulfone film, a polyether film, a trimethyl pentene film, a polyether ketone film, an acrylonitrile film, a methacrylonitrile film, etc. are mentioned, for example. Furthermore, a transparent and colorless film can use it more preferably. Especially, one shaft or biaxial-stretching polyester film is excellent in transparency and thermal resistance, and is used suitably, and triacetyl cellulose is also suitably used at a point without an optical anisotropy. As for the thickness of a high polymer film, a 6 micrometers - about 188 micrometers thing is usually used suitably.

[0033] In this invention, since a temperature control is possible for the drum for membrane formation, it can control to arbitration the skin temperature of the high polymer film which titanium oxide deposits at the time of plasma CVD, i.e., the membrane formation temperature of plasma CVD. This membrane formation temperature is performed at the temperature of -10-150 degrees C. If this temperature becomes lower than -10 degrees C, since the refractive index of the titanium oxide film formed will fall, it is not desirable. Moreover, it produces [ at this invention ] problems, such as elongation at the time of the membrane formation for becoming higher than the heat deflection temperature of the high polymer film of an usable base material, deformation, and curl, and is not desirable if membrane formation temperature exceeds 150 degrees C.

[0034] Furthermore, when it surges and deformation and the high quality which is not allowed elongation, either slight on an acid-resisting film are required, or when the high polymer film of a base material tends to receive less than 10 micrometers and elongation deformation according to heat thinly, especially the thing for which plasma-CVD membrane formation of the titanium oxide film is performed at the temperature below T<sub>g</sub> of a high polymer film from -10 degrees C is desirable.

[0035] Although temperature control of a high polymer film was performed by sticking a high polymer film to the drum for membrane formation, and controlling the temperature of this drum for membrane formation by the example shown in above-mentioned drawing 1 If this invention is the approach of controlling the temperature of the high polymer film at the time of not being limited to this and the film by plasma CVD being formed For example, it is limited [ approach / of feeding in a reaction chamber, after making a high polymer film into predetermined temperature beforehand / neither / the approach of performing temperature control of a high polymer film by controlling the ambient temperature in a reaction chamber, nor ] especially.

[0036] The approach of forming the silica film using plasma-CVD equipment on the high polymer film controlled within the limits of -10-150 degrees C in addition to the titanium oxide film is the same as that of the titanium oxide film.

[0037] As a raw material for forming the silica film in this invention, it is possible to use Si



system compounds, such as a silane, a disilane, hexa methyl disiloxane (HMDSO), tetramethyl disiloxane (TMDSO), methyl trimetoxysilane (MTMOS), methylsilane, dimethylsilane, a trimethyl silane, diethylsilane, a propyl silane, phenylsilane, a tetramethoxy silane, octamethylcyclotetrasiloxane, and a tetra-ethoxy silane.

[0038] Moreover, it is also possible to use plasma-CVD equipment as shown in drawing 2 for production of titanium oxide and the silica film. The plasma-CVD equipment concerned is plasma-CVD equipment of a capacity-coupling mold, and the fundamental structure and principle are the same as that of the equipment of drawing 1. Therefore, also in the equipment concerned, the Webb-like high polymer film 21 begins to be rolled from base material volume \*\*\*\*\* 22, and is introduced into the reaction chamber in a vacuum housing 23 (a, b, c). And the film predetermined in the drum 24 top for membrane formation in the reaction chamber concerned is formed, and it is rolled round by the base material rolling-up section 26.

[0039] Although only one is installed by the reaction chamber for the difference of the equipment shown in drawing 2 and the equipment shown in drawing 1 to form the titanium oxide film on a film in the equipment shown in drawing 1, the plasma-CVD equipment shown in drawing 2 is in the point of having the reaction chamber of plurality (three). Each reaction chamber (a, b, c) is formed by being isolated with the isolation wall 25. Here, let the three reaction chambers concerned after [ expedient ] that the following explains be a reaction chamber a, a reaction chamber b, and a reaction chamber c from right-hand side. And the electrode versions a1, b1, and c1 and the material gas inlets a2, b2, and c2 are installed in each reaction chamber, respectively.

[0040] Each reaction chamber (a, b, c) is installed along with the periphery of the drum 24 for membrane formation. It is because the laminating of each film can be continuously carried out by arranging in this way from it being what is inserted into a reaction chamber and forms a cascade screen in drum lifting for membrane formation while the high polymer film in which, as for this, a cascade screen is formed synchronizes with the drum 24 for membrane formation, as the example shown in drawing 1 explained. In addition, although the number of reaction chambers was made into three rooms with the equipment shown in drawing 2  $R > 2$ , as plasma-CVD equipment used for the manufacture approach of the laminated film of this invention, it is not limited to this, and can change if needed.

[0041] By changing the material gas introduced to each reaction chamber according to plasma-CVD equipment which was mentioned above From it being possible to form the film independently in each reaction chamber, when forming the cascade screen of the titanium oxide film and the silica film on a high polymer film, for example By introducing the gas containing an organic titanium compound into a reaction chamber a, and introducing the gas containing silicon into a reaction chamber b and a reaction chamber c It becomes possible to form the laminated film with which the titanium oxide film and the silica film were formed on the high polymer film 21 concerned by the time the high polymer film 21 was rolled round through the drum 25 for membrane formation to the base material rolling-up section 26.

[0042] Furthermore, although the gas which was introduced in the reaction chamber b and the reaction chamber c in the above-mentioned case is gas containing silicon, it is also possible by changing the conditions in each reaction chamber, for example, the flow rate and pressure of gas, discharge conditions, etc. to change the property of the silica film formed in a reaction chamber b and a reaction chamber c. It becomes possible to combine thickness, a refractive index, etc. of the titanium oxide film, silica film, and these film free with the equipment concerned.

[0043] moreover, the reaction chambers a, b, and c which do not necessarily need to introduce material gas which is different in each reaction chamber, for example, are shown in drawing 2 -- it is also possible to form the titanium oxide film by introducing the gas which contains an organic titanium compound in all, to extract all the gas once introduced into reaction chambers a, b, and c after that, to introduce into reaction chambers a, b, and c the gas which contains silicon anew, and to form the silica film on the above-mentioned titanium oxide film.

[0044] You may make it form the laminated film with which the titanium oxide film and the silica film were formed on the high polymer film, and may make it form the laminated film with which

the titanium oxide film and the silica film were formed on the high polymer film by processing a high polymer film at once using the equipment it is indicated to drawing 2 that mentioned above by processing a multiple-times high polymer film with equipment as shown in drawing 1 mentioned above in this invention. Moreover, it is also possible to obtain the laminated film with which two or more layer laminating of the titanium oxide film and the silica film was carried out by turns by processing a multiple-times high polymer film using the equipment shown in drawing 2.

[0045] Next, the acid-resisting film of this invention is explained.

[0046] The acid-resisting film of this invention is characterized by the refractive index formed by much more plasma-CVD method at least on the high polymer film having 2.9 or less or more 2.0 titanium oxide film. Such an acid-resisting film can be used as a quality acid-resisting film without degradation of a high polymer film etc. by carrying out the laminating of the titanium oxide film on a high polymer film in a -10-150-degree C temperature requirement, if temperature control is performed at the time of membrane formation.

[0047] Hereafter, the acid-resisting film of this invention is concretely explained with reference to a drawing. Drawing 3 shows an example of the acid-resisting film of this invention. It comes to carry out the laminating of the acid-resisting film shown in this example on this PET film one by one in a rebound ace court layer, an inside refractive-index layer, the titanium oxide film, and the silica film that is a low refractive-index layer, using a polyethylene terephthalate (PET) film as a high polymer film.

[0048] moreover, the acid-resisting film of this invention -- a high polymer film top -- at least -- much more -- every -- the laminating of the titanium oxide film and the silica film is carried out.

[0049] Although especially the formation location of the silica film may be formed in the lower layer even if it is not limited and is formed in the upper layer of the titanium oxide film, it is desirable to consider as lamination by which the silica film is formed in the outermost layer. It is because the acid-resisting effectiveness is large when it uses as an outermost layer of an acid-resisting film, since the silica film had the low refractive index compared with the titanium oxide film and the reflection factor was also small. Moreover, since the surface energy is comparatively small, the silica film is equipped with antifouling property and water repellence. Therefore, it is because antifouling property and water repellence can also be given to an acid-resisting film.

[0050] In the acid-resisting film of this invention, although one layer of laminatings of the above-mentioned titanium oxide film and the silica film may be respectively formed at a time like the example shown in above-mentioned drawing 3, every two or more layers of things by which the titanium oxide film as shown in drawing 4, and the silica film are respectively formed in the bilayer [ every ] high polymer film etc. may be formed, for example. By considering as such a configuration, it is because the acid-resisting effectiveness improves.

[0051] Moreover, in this invention, as shown in the example of above-mentioned drawing 3 and drawing 4, a rebound ace court layer may be prepared on a high polymer film. Thus, it is because the mechanical strength of an antireflection film can be increased by preparing a rebound ace court layer. The formation location of this rebound ace court layer is on a high polymer film, for example, it is desirable to be formed as a layer of the layer bottom formed by plasma-CVD methods, such as titanium oxide film.

[0052] Furthermore, in the acid-resisting film of this invention, an inside refractive-index layer may be formed like the example shown, for example in drawing 3 if needed. An inside [ this ] refractive-index layer has the middle refractive index of the refractive index of a high polymer film, and the refractive index of the titanium oxide film formed by the describing [ above ] plasma-CVD method, and can raise the acid-resisting effectiveness further by preparing such an inside refractive-index layer between the titanium oxide film and a high polymer film.

[0053] Next, each class which constitutes the acid-resisting film of above-mentioned this invention is explained.

[0054] (Titanium oxide film) The laminating of the titanium oxide film in this invention is carried out on a high polymer film by the plasma-CVD method, and especially if a refractive index is or more 2.0 2.9 or less (wavelength of  $\lambda = 550\text{nm}$ ) thing, it will not be limited.

[0055] Here, also in the above-mentioned range, as for the refractive index of the titanium oxide film, 2.0-2.5 ( $\lambda = 550\text{nm}$ ) are desirable, and 2.0-especially 2.3 ( $\lambda = 550\text{nm}$ ) are desirable. In case an acid-resisting film is formed, as for the refractive index of the titanium oxide film, it is desirable to determine relatively by relation with other film by which the laminating is carried out, and although the acid-resisting effectiveness is done so by balance as the whole cascade screen, as for the refractive index of the titanium oxide film at the time of considering as a general laminated structure, it is desirable that they are the above range.

[0056] Especially in this invention, the acid-resisting film with which the temperature of a high polymer film was controlled by  $-10-150$  degrees C, and the laminating of the titanium oxide film was carried out is desirable. Thus, the titanium oxide film by which the laminating was carried out also has neither elongation nor deformation in a base material, is excellent in thickness distribution, and suitable as an acid-resisting film.

[0057] The reaction chamber where material gas is introduced at least from the reasons of the point that it can manufacture continuously and temperature control of a high polymer film can also be especially performed correctly in this invention etc., It has a plasma generating means to generate the plasma between the drum for membrane formation in which a temperature control is possible, and the above-mentioned drum for membrane formation. By being conveyed in the reaction chamber where material gas was introduced continuously, a Webb-like high polymer film on the above-mentioned drum for membrane formation It is desirable that it is the acid-resisting film which has the titanium oxide film formed by the plasma-CVD equipment with which the film is formed on the above-mentioned high polymer film, and plasma-CVD equipment as shown in drawing 1 specifically mentioned above at the same time temperature control of the above-mentioned high polymer film is performed.

[0058] Moreover, although it is required that the refractive index of the titanium oxide film should be 2.0 or more, the optical property for which the titanium oxide layer in an acid-resisting film is asked becomes a base material with a defective as a product at this elongation and deformation this \*\*\*\* case in many cases, though the refractive index has 2.0 or more as an optical property. Therefore, in order to make it deformation by the heat-ed of a base material and membrane formation inhibition of the titanium oxide film resulting from it not occur, it is desirable to control membrane formation temperature as mentioned above.

[0059] (Low refractive-index layer) The low refractive-index layer in this invention is formed on a high polymer film with the titanium oxide film, as mentioned above, and thereby, it raises the acid-resisting effectiveness of an acid-resisting film. The acid-resisting film with which that in which the silica film was formed by the plasma-CVD method is desirable especially desirable, the temperature of a high polymer film was controlled by  $-10-150$  degrees C, and the laminating of the silica was carried out also in the low refractive-index layer is desirable. Thus, the silica film by which the laminating was carried out is excellent in thickness distribution, and suitable as an acid-resisting film. Moreover, as a low refractive-index layer, the thing of a refractive index of 1.3-1.5 is desirable, and \*\* which uses magnesium fluoride, acid silicon fluoride, etc., for example besides said silica film is also good as a thing in the range. The physical properties for which a low refractive-index ingredient is asked excel said silica film in magnesium fluoride or the acid silicon fluoride about the optical property. However, since magnesium fluoride etc. is inferior in mechanical strength, moisture resistance, etc. compared with the silica film, its concomitant use with means, such as carrying out the laminating of a layer on the strength or the barrier layer depending on the application, is desirable. In the point, about especially the silica film, a concomitant use means etc. is not needed for business, such as said magnesium fluoride, but it is synthetically the most suitable.

[0060] The reaction chamber where material gas is introduced at least from the same reason as the titanium oxide film mentioned above in this invention, It has a plasma generating means to generate the plasma between the drum for membrane formation in which a temperature control is possible, and the above-mentioned drum for membrane formation. A Webb-like high polymer film on the above-mentioned drum for membrane formation for example, by being conveyed in the reaction chamber where material gas was introduced continuously It is desirable that it is the acid-resisting film which has the low refraction layer formed by the plasma-CVD equipment by

which the film is formed on the above-mentioned high polymer film at the same time temperature control of the above-mentioned high polymer film is performed.

[0061] It is desirable that it is the acid-resisting film which has the low refractive-index layer formed by the CVD system with which at least two above-mentioned reaction chambers were formed along with the periphery of the drum for membrane formation especially, and plasma-CVD equipment as shown in drawing 2 specifically mentioned above. It is because the acid-resisting film with which the titanium oxide film and a low refractive-index layer were formed by one processing can be formed by introducing the raw material for titanium oxide film, and the raw material for low refractive-index layers into the above-mentioned reaction chamber, respectively, and manufacturing an acid-resisting film.

[0062] (High polymer film) The high polymer film which can be used for the acid-resisting film of this invention will not be limited especially if it is a high polymer film transparent in a light region. What was specifically explained by the manufacture approach of the laminated film mentioned above can be used. In this invention, it is a polyethylene terephthalate (PET) film desirable especially preferably from one shaft or biaxial-stretching polyester film being excellent in transparency and thermal resistance especially. Moreover, it is suitable for the acid-resisting film similarly in that a triacetyl cellulose film does not have an optical anisotropy, either.

[0063] As for the thickness of such a high polymer film, a 6 micrometers - about 188 micrometers thing is usually used.

[0064] (Rebound ace court layer) The heart coat layer used for this invention is a layer formed for the purpose of giving reinforcement to the acid-resisting film of this invention. Therefore, depending on the application of an acid-resisting film, it is not necessarily required.

[0065] As an ingredient for forming such a rebound ace court layer, it is an ingredient transparent in a light region similarly, especially if reinforcement can be given to an acid-resisting film, it is not limited, and UV hardening mold acrylic rebound ace court, heat-curing mold silicone system coating, etc. can be used.

[0066] The thickness of the rebound ace court layer used for this invention is usually within the limits of 1-30 micrometers. Moreover, such a manufacture approach of a rebound ace court layer is especially possible also for using the usual coating approach, and is not limited.

[0067] (Inside refractive-index layer) A refractive-index layer while being able to set to this invention is a layer used in order to raise an acid-resisting function, and is not necessarily required like the above-mentioned rebound ace court. It will not be limited especially if it is the layer formed by the matter by which such an inside refractive-index layer is transparent with the matter in a light region, and a refractive index becomes within the limits of 1.5-2.0. As matter for forming a concrete inside refractive-index layer, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN, SiON, the thing that distributed the particle of ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO<sub>2</sub> to the organic silicon compound etc. are used suitably, for example. Moreover, an inside refractive-index layer can also use the cascade screen concerned as an inside refractive-index layer by considering as lamination which carries out the laminating of the layer from which it comes out further, a certain need is not not necessarily, either, and plurality differed, and serves as the above-mentioned refractive index as a whole.

[0068] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0069]

[Example] An example explains this invention to a detail further.

[0070] (Example 1) The equipment of drawing 1 was used and the titanium oxide film was formed on the polyethylene terephthalate (PET) film with a thickness of 100 micrometers which is the high polymer film of a base material. Using the titanium tetraisopropoxide (i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) Ti 4 made to evaporate at 150 degrees C, using a liquid carburetor as organic titanium compound gas, it mixed with oxygen gas and introduced in the reaction chamber from the material gas inlet. The flow rates of organic titanium compound gas and oxygen gas are shown below. The plasma-CVD equipment of drawing 1 used this time is a capacity-coupling mold, and used 13.56MHz RF power

source as an RF generator. Moreover, the feed rate of the high polymer film of the base material at the time of continuation membrane formation is 10 m/min. Other conditions are described below.

[0071]

<Membrane formation condition> impression power 2kW titanium tetraisopropoxide quantity of gas flow 100sccm oxygen gas flow rate Drum skin temperature for 1000sccm membrane formation (membrane formation temperature) 0 degree C [0072] The above-mentioned quantity-of-gas-flow unit sccm is standard. cubic cm per It is the thing of minute.

[0073] The measurement result of the titanium oxide film formed on the polyethylene terephthalate film the above condition is shown below.

[0074]

<Titanium oxide film measurement result> thickness 233nm membrane formation rate 2330 nm-m/min presentation Ti:O:C=27:53:20 refractive index ( $\lambda=550\text{nm}$ ) The structure of 2.00 titanium oxide was amorphous.

[0075]

<Equipment used for titanium oxide film measurement> thickness measurement Ellipsometer part number UVISELTM Manufacturer JOBIN YVON component-analysis photoelectron spectroscopy part number ESCALAB220 i-XL manufacturer VG Scientific refractometry Ellipsometer part number UVISELTM Manufacturer JOBIN YVON structure measurement X-ray diffractometer part number RINT 1500 Manufacturer Physicochemistry electrical machinery incorporated company [0076] Like the formation result of the titanium oxide film shown above, the homogeneous titanium oxide film of a refractive index 2.00 has formed on the polyethylene terephthalate film in the membrane formation temperature of 0 degree C at a high membrane formation rate called membrane formation rate 2330 nm-m/min. Moreover, as a result of measuring this titanium oxide film by the ellipsometer, it was a thing without the problem of coloring with the extinction coefficient 0.001 in  $\lambda=550\text{nm}$ . In addition, the polyethylene terephthalate film after titanium oxide film membrane formation did not have slight elongation and deformation, either, and was in the good condition.

[0077] (Example 2) Except membrane formation temperature being 80 degrees C, it is the same conditions as an example 1, and the titanium oxide film was formed. Moreover, the equipment used for measurement of the titanium oxide film was the same as that of an example 1. A result is described below.

[0078]

<Titanium oxide film measurement result> thickness 210nm membrane formation rate 2100 nm-m/min presentation Ti:O:C=31:57:12 refractive index ( $\lambda=550\text{nm}$ ) The structure of 2.23 titanium oxide was amorphous.

[0079] Like the formation result of the titanium oxide film shown above, the homogeneous titanium oxide film of a refractive index 2.23 has formed on the polyethylene terephthalate film at the high membrane formation rate in the membrane formation temperature of 80 degrees C. Moreover, since titanium oxide membrane formation was performed at the temperature below  $T_g$  (90 degrees C) of a polyethylene terephthalate film, the polyethylene terephthalate film after membrane formation did not have slight elongation and deformation, either, and was in the good condition.

[0080] (Example 3) Except membrane formation temperature being 100 degrees C, it is the same conditions as an example 1, and the titanium oxide film was formed. Moreover, the equipment used for measurement of the titanium oxide film was the same as that of an example 1. A result is described below.

[0081]

<Titanium oxide film measurement result> thickness Ti:O:C=31:58:11 refractive index 205nm membrane formation rate (the structure of  $\lambda=550\text{nm}$  2.25 titanium oxide was amorphous.) 2050 nm-m/min presentation

[0082] Like the formation result of the titanium oxide film shown above, the homogeneous titanium oxide film of a refractive index 2.25 has formed on the polyethylene terephthalate film at the high membrane formation rate in the membrane formation temperature of 100 degrees C.

There were also little elongation and deformation and they were usable. [ of the polyethylene terephthalate film after titanium oxide film membrane formation ]

[0083] (Example 1 of a comparison) Except membrane formation temperature being -20 degrees C, it is the same conditions as an example 1, and the titanium oxide film was formed. Moreover, the equipment used for measurement of the titanium oxide film was the same as that of an example 1. A result is described below.

[0084]

<Titanium oxide film measurement result> thickness 260nm membrane formation rate 2600 nm-m/min presentation Ti:O:C=23:49:27 refractive index ( $\lambda=550\text{nm}$ ) The structure of 1.80 titanium oxide was amorphous.

[0085] The polyethylene terephthalate film after forming the titanium oxide film did not have elongation and deformation at the membrane formation temperature of -20 degrees C. However, the refractive index of the titanium oxide film could not obtain the refractive index of 2.0 generally needed as a high refractive-index layer of an acid-resisting layer by 1.80, but became unsuitable, for presenting use. It is because it is less than the criteria which that with which a refractive index is not filled this into 2.0 has imperfect membrane formation of the titanium oxide film itself, and are searched for as a product of an acid-resisting film.

[0086] (Example 2 of a comparison) Except membrane formation temperature or being 200 degrees C, it is the same conditions as an example 1, and the titanium oxide film was formed. Moreover, the equipment used for measurement of the titanium oxide film was the same as that of an example 1. A result is described below.

[0087]

<Titanium oxide film measurement result> thickness 195nm membrane formation rate 1950 nm-m/min presentation Ti:O:C=34:61:5 refractive index ( $\lambda=550\text{nm}$ ) The structure of 2.39 titanium oxide was amorphous.

[0088] In [ like / the formation result of the titanium oxide film shown above ] the membrane formation temperature of 200 degrees C, although the titanium oxide film of a refractive index 2.39 was formed, the polyethylene terephthalate film of a base material brought elongation and a deforming unsuitable result remarkably.

[0089] The above result is collectively shown in Table 1.

[0090]

[Table 1]

試料	成膜温度 (°C)	高分子フィルムの伸び、変形	酸化チタン膜の屈折率	総合評価
比較例 1	-20	◎	×	×
実施例 1	0	◎	◎	◎
実施例 2	80	◎	◎	◎
実施例 3	100	○	◎	○
比較例 2	200	×	◎	×

注) 表中の高分子フィルムの材質は全てポリエチレンテレフタレート (Tg 90°C)

高分子フィルムの伸び、変形

◎ : わずかな伸び、変形も無し      ○ : 伸び、変形わずかで使用可能  
 × : 著しい伸び、変形を生じた

酸化チタン膜の屈折率

◎ : 2.0 以上      × : 2.0 未満

[0091] 2.0 or more refractive indexes as which the refractive index of the titanium oxide film is also 2.0 or more, and is generally required of the high refractive-index layer of an acid-resisting layer from Table 1 in the conditions whose membrane formation temperature is -10-150 degrees C were filled, and the elongation of the high polymer film of a base material and deformation were also slight, and it was satisfactory level. Furthermore, the sample of a refractive index which is temperature lower than Tg (90 degrees C) of the polyethylene terephthalate currently used as a high polymer film, and formed the titanium oxide film at the membrane formation temperature of

-10 degrees C or more is good at 2.0 or more, in addition, does not have the slight elongation of the high polymer film of a base material, and deformation, either, and was able to obtain the suitable sample especially.

[0092] - The refractive index of the formed titanium oxide film was low (1.80), and the sample which formed membranes at the temperature of less than 10 degrees C had it as a high refractive-index layer of an acid-resisting film. [ unsuitable ] Moreover, since the high polymer film of a base material of the sample which formed membranes at temperature higher than 150 degrees C was heat, elongation and deformation were what is not \*\*\*\* remarkably at use.

[0093] (Example 4) As shown in drawing 5, the rebound ace court layer 31, the inside refractive-index layer 32, the high refractive-index layer 33, and the low refractive-index layer 34 were formed on the high polymer film 30, and the acid-resisting film was created. The formation conditions of each class are described below.

[0094] <High polymer film (30)> polyethylene terephthalate film 100 micrometers [0095] in thickness <Rebound ace court layer (31)> ultraviolet curing mold resin PET-D31 (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.)

They are formation ultraviolet curing conditions by coating. 480mJ thickness 6 micrometers

[0096] <Inside refractive-index layer (32)> ZrO<sub>2</sub> particle coating liquid No.1221 (coating liquid which consists of the binder (ionizing-radiation hardening mold type organic silicon compound) 0.3 weight section to the ZrO<sub>2</sub> particle 100 weight section: Sumitomo Osaka Cement, Inc.)

They are formation ultraviolet curing conditions by wire bar coating. 88nm [0097] in 480mJ thickness It forms on the same conditions as the <quantity refractive-index layer (33)> example 2.

[0098] It forms <low refractive-index layer (34)> SiO<sub>2</sub> two-layer by the plasma-CVD method.

[0099] The acid-resisting film formed on the above-mentioned conditions did not have the slight elongation of a high polymer film, and deformation, either, and was in the good condition. The reflective spectral characteristic of the acid-resisting film created on the above-mentioned conditions is shown in drawing 6. The reflection factor in about 550nm which human being tends to sense was low, and the acid-resisting effectiveness was better than drawing 6. The visibility reflection factor at this time showed 0.7% and a good value.

[0100] The spectral reflectance was measured with following equipment.

Spectral-reflectance measurement Spectrophotometer Part number UV-3100PC Manufacturer

Shimadzu [0101] (Example 3 of a comparison) The formation conditions of the high refractive-index layer 33 shown in drawing 5 were made to be the same as that of the example 1 of a comparison, and also the acid-resisting film was created on the same conditions as an example 4.

[0102] The acid-resisting film formed on the above-mentioned conditions did not have the slight elongation of a high polymer film, and deformation, either, and was in the good condition.

However, as shown in drawing 7, the reflection factor in about 550nm which human being tends to sense was high, and it was what is inferior in the acid-resisting effectiveness. The visibility reflection factor at this time was as high as 1.6%, and unsuitable.

[0103] (Example 5) The equipment shown in drawing 2 is used for an example 5. In the example 5, what carried out sequential coating of rebound ace court 6micrometer and the 88 micrometers of the medium-rise refractive-index layers was used on polyethylene terephthalate (PET) with a thickness of 100 micrometers. Moreover, the titanium oxide film was formed in the reaction chamber a shown in drawing 2, and the silica film was formed in reaction chambers b and c. The feed rate of the high polymer film which is a base material at the time of continuation membrane formation was made into 20 m/min, using 13.56MHz RF power source as an RF generator. Other conditions are as being shown below.

[0104]

<Titanium oxide membrane formation condition (reaction chamber a)> impression power 30kW pressure 50mTorr titanium tetraisopropoxide quantity of gas flow 1slm oxygen gas flow rate Drum skin temperature for 10slm membrane formation (membrane formation temperature) -20 degrees C [0105]

<Silica membrane formation condition (reaction chambers b and c)> impression power 30kW

pressure 50mTorrHMSO flow rate 1slm oxygen gas flow rate Drum skin temperature for 10slm membrane formation (membrane formation temperature) -20 degrees C [0106] The above-mentioned quantity-of-gas-flow unit slm is standard. liter per It is the thing of minute.

[0107] The measurement result of the cascade screen formed on the base material film the above condition is shown below.

[0108] The lamination of a <cascade screen measurement result> cascade screen is shown in drawing 3 . Moreover, 0.39% was obtained when the visibility reflection factor was measured from the reflectance spectrum of the cascade screen concerned. A reflectance spectrum is shown in drawing 8 .

[0109] And the base material film did not have slight elongation and deformation, either, and was in the good condition. Moreover, when the peel test was performed about each film which constitutes the cascade screen concerned, it turned out that all layers have the adhesion reinforcement of 1 or more kg/cm.

[0110] Furthermore, when the base material film with which the cascade screen was formed of this example was stuck on LCD, it checked by viewing that the reflect lump by lighting etc. decreased.

[0111] (Example 6) The cascade screen was formed using the plasma-CVD equipment shown in drawing 2 like the above-mentioned example 5. Polyethylene terephthalate (PET) with a thickness of 100 micrometers was used as a base material by this example. Moreover, in this example, unlike the above-mentioned example 5, in all the three reaction chambers (a, b, c), the titanium oxide film was formed first, and the silica film was formed in all reaction chambers after that. And the titanium oxide film-silica film-titanium oxide film-silica film slack cascade screen was formed by repeating this process twice.

[0112] In addition, the membrane formation conditions of the titanium oxide film and each silica film presupposed that it is the same as that of the above-mentioned example 5.

[0113] The lamination of a <cascade screen measurement result> cascade screen is shown in drawing 4 . The feed rate of a base material film adjusts the thickness of each film here. Moreover, 0.35% was obtained when the visibility reflection factor was measured from the reflectance spectrum of a cascade screen shown in drawing 4 . The reflectance spectrum of the cascade screen concerned is shown in drawing 9 . The base material film did not have slight elongation and deformation, either, and was in the good condition.

[0114] Moreover, when the peel test was performed about each film which constitutes the cascade screen concerned, it turned out that all layers have the adhesion reinforcement of 1 or more kg/cm.

[0115] Furthermore, when the base material film with which the cascade screen was formed of this example was stuck on LCD, it checked by viewing that the reflect lump by lighting etc. decreased, and the same result as the above-mentioned example 5 was obtained.

[0116] (Example 4 of a comparison) The acid-resisting film with the same lamination (refer to drawing 3 ) as the above-mentioned example 5 was formed with the heat CVD method. Also in the raw material at the time of forming membranes, it considered as the same raw material as the above-mentioned example 5, and temperature of a membrane formation room was made into 400 degrees C.

[0117] However, it was impossible for a base material film to have deformed with heat and to have produced an acid-resisting film.

[0118] (Example 5 of a comparison) The acid-resisting film with the lamination (refer to drawing 3 ) same next as the above-mentioned example 5 was produced by the spatter. The membrane formation rate was performed [ film / titanium oxide ] by about 100 nm/min about about 50 nm/min and the silica film.

[0119] The layer structure formed by the spatter concerned is shown in drawing 10 , and the reflectance spectrum is shown in drawing 11 .

[0120] When drawing 10 is compared with drawing 3 , it turns out that it is possible to form the almost same lamination as the example of this invention in a spatter. However, when the visibility reflection factor was measured from the reflectance spectrum shown in drawing 11  $R > 1$ , it turned out to the example 5 of this invention being 0.39 that what was formed by the spatter is



0.41. Moreover, the layers formed by the spatter to the layer formed according to the example 5 of this invention having had the adhesion reinforcement of 1 or more kg/cm when the peak trial of each class was performed were about 550 g/cm and a low value.

[0121] therefore, inferior [ the engine performance as an acid-resisting film ]-compared with acid-resisting film of this invention \*\*\*\* although it is possible to produce an acid-resisting film with the almost same lamination as the example of this invention in a spatter -- things were understood.

[0122] (Example 6 of a comparison) The acid-resisting film with the still more nearly same lamination (refer to drawing 3 ) as the above-mentioned example 5 was produced with the vacuum deposition method. Under the present circumstances, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> were used as a raw material. The membrane formation rate was performed [ film / titanium oxide ] by about 200 nm/min about about 100 nm/min and the silica film.

[0123] The layer structure formed with the vacuum deposition method concerned is shown in drawing 12 , and the reflectance spectrum is shown in drawing 13 .

[0124] It turns out that it is possible to form the same lamination as the example 5 of this invention in lamination also in a vacuum deposition method like the above-mentioned spatter from drawing 12 . However, when the visibility reflection factor was measured from the reflectance spectrum shown in drawing 13 , it turned out to the example 5 of this invention being 0.39 that what was formed with the vacuum deposition method is 0.41. Moreover, the layers formed with the vacuum deposition method to the layer formed according to the example 5 of this invention having had the adhesion reinforcement of 1 or more kg/cm when the peak trial of each class was performed were about 200 g/cm and a low value.

[0125] therefore, inferior [ the engine performance as an acid-resisting film / compared with the acid-resisting film of this invention ]-like above-mentioned spatter \*\*\*\* although it is possible to produce an acid-resisting film with the almost same lamination as the example 5 of this invention in a vacuum deposition method -- things were understood.

[0126] As mentioned above, in the example of this invention, since there are not elongation of the high polymer film of a base material and deformation, either and a high refractive-index layer has a high refractive index, an acid-resisting film with the high acid-resisting effectiveness is obtained, so that clearly from each example and example of a comparison.

[0127] In addition, the thickness of the cascade screen formed in an above-mentioned example and the above-mentioned example of a comparison was set up so that a visibility reflection factor might become min in consideration of the optical property of each class. For example, in the high refractive-index layer and low refractive-index layer which are shown in an example 4, in case each class is formed using the equipment shown in drawing 1 , desired thickness has been obtained by adjustment of a film advance rate.

[0128]

[Effect of the Invention] It becomes possible to form the titanium oxide film, without being able to hold the skin temperature of the film concerned at -10-150 degrees C, and therefore producing disassembly of a film, elongation, and deformation by using a plasma-CVD method, in case the titanium oxide film, the silica film, etc. are formed on a high polymer film. Moreover, since the refractive index was low and the reflection factor was also small compared with the titanium oxide film, when the silica film used as an outermost layer of an acid-resisting film, the acid-resisting effectiveness became large, and since the surface energy is comparatively small, the silica film is equipped with antifouling property and water repellence. Therefore, antifouling property and water repellence can also be given to an acid-resisting film. Thus, the film formed by this invention is suitable for the use as an acid-resisting film.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a schematic diagram for explaining the manufacture approach of this invention.

[Drawing 2] It is a schematic diagram for explaining the manufacture approach of this invention.

[Drawing 3] It is the outline sectional view showing the lamination of the cascade screen of the example 5 which is one mode of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 4] It is the outline sectional view showing the lamination of the cascade screen of the example 6 which are other modes of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 5] It is the schematic-diagram sectional view showing the cross section of the acid-resisting film of an example 4.

[Drawing 6] It is the reflective spectral characteristic of the acid-resisting film of an example 4.

[Drawing 7] It is the reflective spectral characteristic of the acid-resisting film of the example 3 of a comparison.

[Drawing 8] It is the reflective spectral characteristic of the cascade screen of an example 5.

[Drawing 9] It is the reflective spectral characteristic of the cascade screen of an example 6.

[Drawing 10] It is the outline sectional view showing the lamination of the cascade screen of the example 5 of a comparison.

[Drawing 11] It is the reflective spectral characteristic of the cascade screen of the example 5 of a comparison.

[Drawing 12] It is the outline sectional view showing the lamination of the cascade screen of the example 6 of a comparison.

[Drawing 13] It is the reflective spectral characteristic of the cascade screen of the example 6 of a comparison.

[Description of Notations]

1, 21, 30 -- High polymer film

2 22 -- Base material volume broth section

2', 26 -- Base material rolling-up section

3 23 -- Vacuum housing

4 a, b, c -- Reaction chamber

5 -- Vacuum pump

6 a2, b2, c2 -- Material gas inlet

7 -- Reversal roll

7' -- Reversal roll

8 24 -- Drum for membrane formation

9 a1, b1, c1 -- Electrode

10 -- Power source

11 -- Plasma

12 -- Titanium oxide film

25 -- Isolation wall

31 -- Rebound ace court layer

32 -- Inside refractive-index layer

33 -- Quantity refractive-index layer

34 -- Low refractive-index layer

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

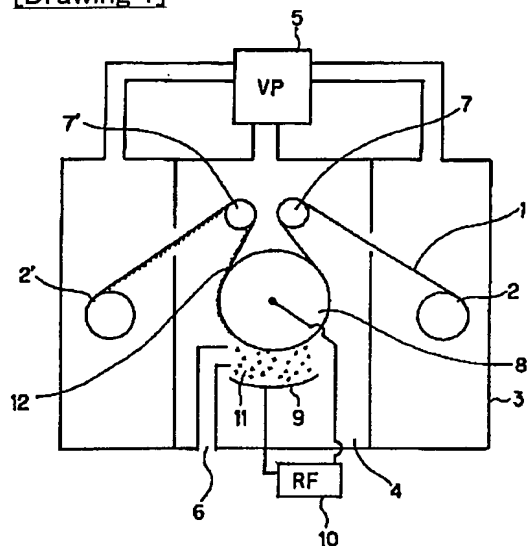
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

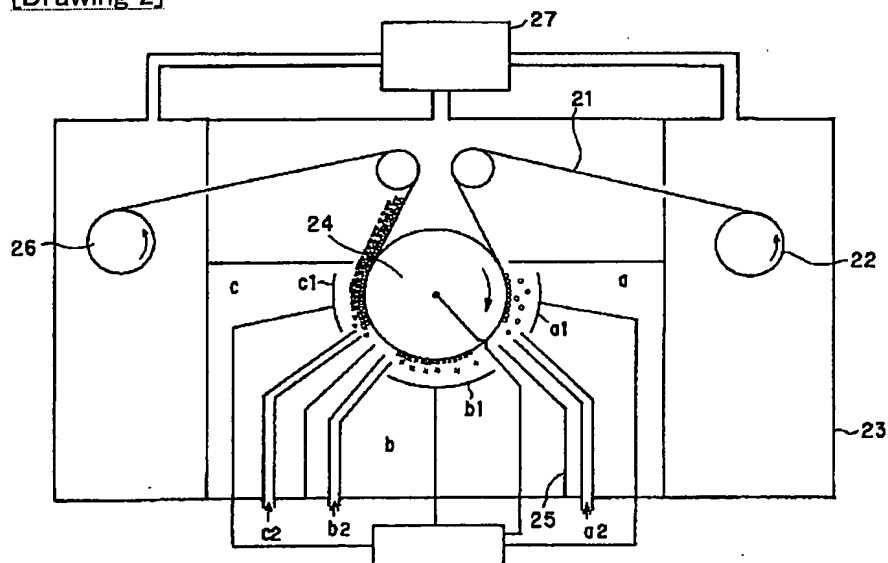
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



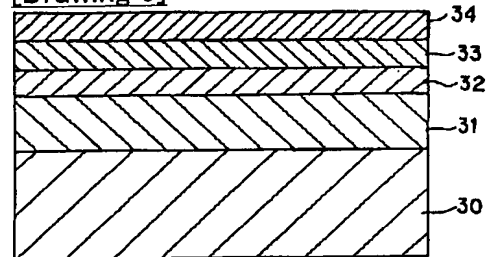
[Drawing 3]

低屈折率層（シリカ層）	104.0 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	18.4 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

[Drawing 4]

低屈折率層（シリカ層）	106.4 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	33.6 $\mu\text{m}$
低屈折率層（シリカ層）	38.8 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	20.8 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

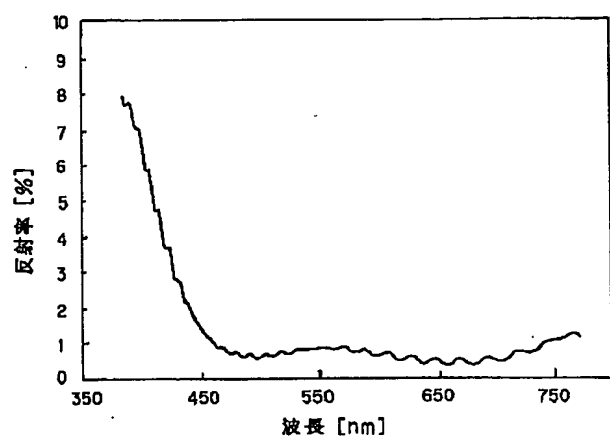
[Drawing 5]



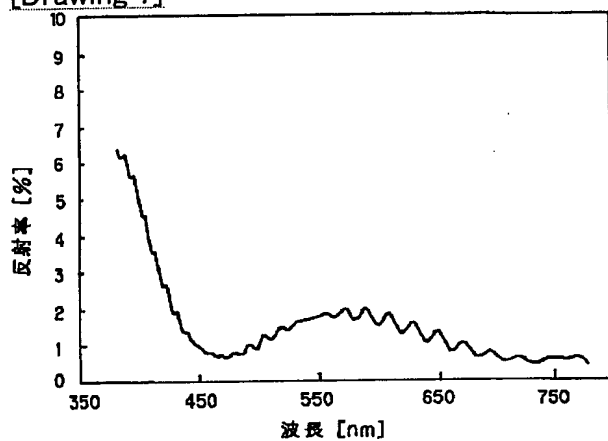
[Drawing 10]

シリカ	104.6 $\mu\text{m}$
酸化チタン	18.3 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

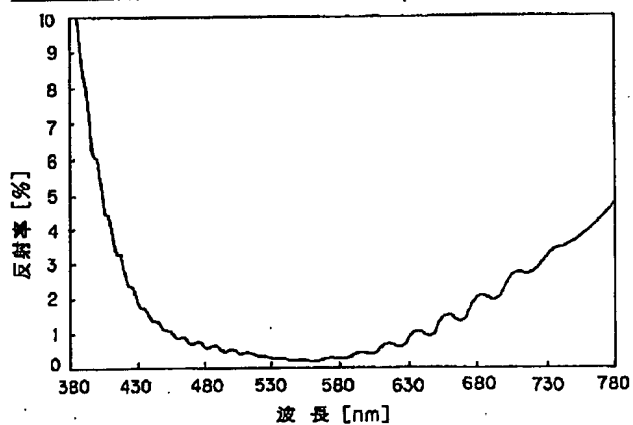
[Drawing 6]



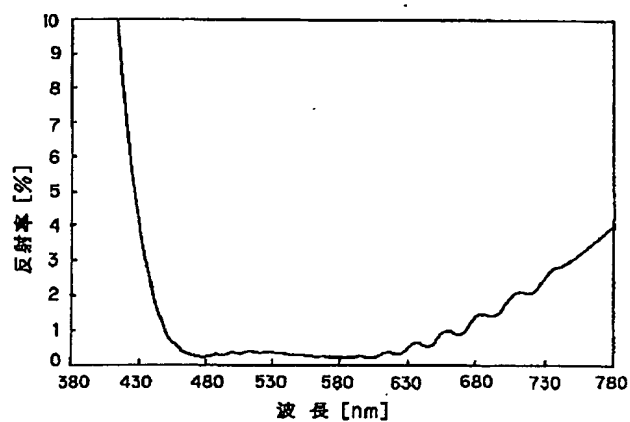
[Drawing 7]



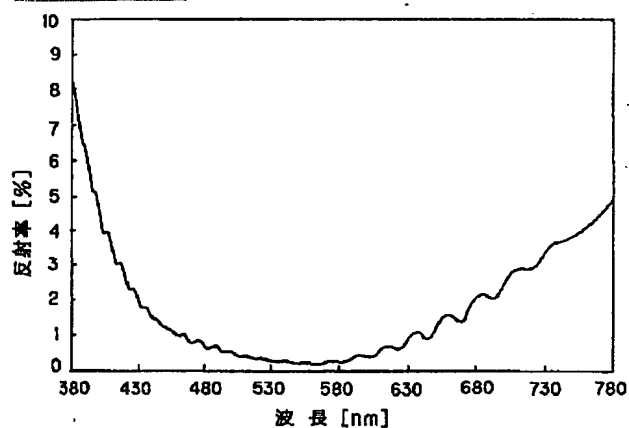
[Drawing 8]



[Drawing 9]



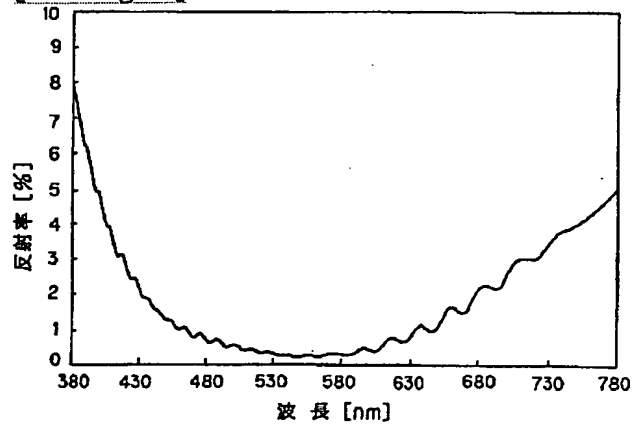
[Drawing 11]



[Drawing 12]

シリカ	103.4 $\mu\text{m}$
酸化チタン	26.8 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

[Drawing 13]



---

[Translation done.]





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【請求項2】 前記プラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層のシリカ膜を形成することを特徴とする請求項1記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項3】 前記プラズマCVD装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、前記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、前記成膜用ドラムによりウェット状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、前記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に前記高分子フィルム上に膜が形成される装置であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記反応室が、前記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されていることを特徴とする請求項3に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項5】 屈折率が2.0以上2.9以下(波長 $\lambda=550\text{nm}$ )の少なくとも一層の酸化チタン膜が、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項6】 前記高分子フィルムの前記酸化チタン膜が形成された面に、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなるシリカ膜が形成されていることを特徴とする請求項5記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 最外層が前記シリカ膜であることを特徴とする請求項6記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 前記高分子フィルム上にハードコート層が形成され、前記ハードコート層上に前記プラズマCVD法で形成された膜が積層されていることを特徴とする請求項5から請求項7までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 前記ハードコート層上に中屈折率層が形成されていることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 前記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項5から請求項9までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマCVD法で高分子フィルム上に酸化チタン膜等を形成するための積層フィルムの製造方法、およびこの製造方法により得

られる反射防止フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRTなどのコンピューター、ワープロ、テレビ、表示板に使用される各種ディスプレイや、計器等の表示体、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスなどには、ガラスやプラスチックなどの透明な基板が使用されている。そして、それらの透明な基材を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基材の表面で光が反射するとそれらの情報が読み取り難くなるという欠点がある。

【0003】そこで、基材に反射防止機能を付与することが行われる。反射防止機能を付与するための方法としては、例えば、透明基材に直接、各種方法により酸化ケイ素(以下、「シリカ」とする場合がある。)、酸化ジルコニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウムなどの無機化合物からなる反射防止膜を形成する方法がある。特に、酸化チタンは、高い屈折率を有するため、反射防止膜の高屈折率層に好適に使用される。しかし、直接透明基材に酸化チタン等を含む反射防止膜層を形成しようとすると、形成可能な透明基材の大きさ、厚さ、形状(表面が曲面等)に制約が多かった。

【0004】そのため、透明な高分子フィルム上に、酸化チタン膜等からなる反射防止膜を形成し、その反射防止膜を形成した高分子フィルムを、反射防止機能を求められる基材に貼り合わせる方法が提案されている。この方式によれば、透明基材の形による制約を大幅に軽減することが可能となり、また、透明基材の表面に反射防止機能を付与するためのコストも低減することができる。

【0005】ところで、酸化チタンの膜等の反射防止膜を形成するための手段としては、真空蒸着法やスパッタリング法、熱CVD法、あるいは、ゾルゲル法等によるウエットコーティングなどの方法がある。しかし、これらの方法で高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成しようとした場合は、以下のような問題を生じる。

【0006】チタンやチタン酸化物を原料とした真空蒸着法では、基材との密着性が悪い。また、チタンやチタン酸化物をターゲットとしたスパッタリング法では、酸化チタン膜の生成速度がきわめて遅い等の問題を生じる。

【0007】次に、熱CVDにおいては、基材の熱エネルギーによって原料ガスを酸化分解して薄膜を形成する方法のため、基材を高温度にしなければならない。例えば、熱CVD法によって、酸化チタン膜を形成する場合の基材温度は $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度が必要になる。このような高温を、高分子フィルム基材に加えると、高分子化合物の分解酸化を生じるため、高分子フィルム上に熱CVD法で、酸化チタン膜を形成することは不可能である。

【0008】また、ゾルゲル法等によるウエットコーテ

ィングにより、酸化チタン膜を形成する場合は、酸化チタン膜の薄膜化、膜質の均一化、膜厚制御が困難となる。酸化チタン膜を反射防止層として使用する場合には、数十nm～数百nmの厚さの均質な薄膜を、規定の厚さで面内厚さのバラツキなく形成しないと、設計で意図した光学的機能を発揮することができなくなってしまう。しかし、ゾルゲル法等によるウェットウェットコーティングの手法により反射防止層用の酸化チタン膜を形成した場合には、このような厳密な要求を満たすことは困難である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような実状のもとなされたものであって、高分子フィルム基材上に、反射防止層用の酸化チタン膜等を形成する場合において、高分子フィルムの分解、伸び、変形の生じない温度で成膜が可能で、かつ、成膜速度が高く、加えて、反射防止フィルムとして使用可能な光学的性能を有する積層フィルムの製造方法、およびその製造方法により得られる反射防止フィルムを提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法を提供する。

【0011】高分子フィルム上に酸化チタン膜を成膜する際にプラズマCVD法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく簡便に酸化チタン膜を成膜することが可能となる。ここで、プラズマCVD法とは、所定のガスが導入された反応室内でプラズマ生成することにより原子または分子ラジカル種が生成されて固体表面に付着し、多くの場合表面反応によってさらに揮発性分子を放出して固体表面に取り込まれる現象を利用した成膜方法である。

【0012】上記請求項1に記載された発明においては、請求項2に記載するように、上記プラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成するようにしてもよい。

【0013】上記請求項1または請求項2に記載の発明においては、請求項3に記載するように、上記プラズマCVD装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェット状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成さ

れる装置であることが好ましい。

【0014】このような装置を用いることにより、ウェット状の高分子フィルム、中でも長尺のフィルム上に連続的に酸化チタン膜や酸化チタン膜とシリカ膜との複合膜を形成することが可能となる。また、上記フィルムは成膜用ドラムにより搬送され、かつ当該成膜用ドラム上において上記酸化チタン膜等が成膜される。したがって、成膜用ドラムの温度を制御することにより上記高分子フィルムの温度を制御することが可能であり、フィルムの変形等が生じない低温状態での成膜が可能となる。ここで、プラズマ発生用手段としては例えば、電源に接続された電極、コイル、アンテナ、または電磁波導入用の窓等が挙げられる。

【0015】上記請求項3に記載の発明で用いられるプラズマCVD装置は、請求項4に記載するように、上記反応室が、上記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されているものであってもよい。複数の反応室が配置されていれば、例えば酸化チタン膜の原料となる原料ガスと、シリカ膜の原料となる原料ガスとを別の反応室に導入しておくことにより、一回の操作で酸化チタン膜とシリカ膜とを製造することが可能となる等の利点を有するからである。また、成膜用ドラムについても、複数配置されていてもよい。

【0016】本発明は、請求項5に記載するように、屈折率が2.0以上2.9以下（波長 $\lambda=550\text{nm}$ ）の少なくとも一層の酸化チタン膜が、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

【0017】高分子フィルム上に積層された酸化チタン膜がプラズマCVD法により形成されたものであるの、酸化チタン膜が必要な屈折率を有し、かつ高分子フィルムの劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。また、当該酸化チタン膜に求められる光学特性として、屈折率が2.0以上（波長 $\lambda=550\text{nm}$ ）が要求される。これは、当該屈折率が2.0に満たないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であり、反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。また、通常酸化チタン膜の屈折率が2.9以上（波長 $\lambda=550\text{nm}$ ）となることはあり得ないため、本発明における酸化チタン膜の屈折率の上限は2.9とした。

【0018】上記請求項5に記載された発明においては、請求項6に記載するように、前記高分子フィルムの前記酸化チタン膜が形成された面に、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなるシリカ膜が形成されている反射防止フィルムであってよい。

【0019】上記請求項6に記載された発明においては、請求項7に記載するように、最外層が上記シリカ膜であることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィ

ルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きいからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。

【0020】上記請求項5から請求項7までのいずれかの請求項に記載され反射防止フィルムにおいては、請求項8に記載するように、上記高分子フィルム上にハードコート層が形成され、上記ハードコート層上に上記プラズマCVD法で形成された膜が積層されている反射防止フィルムであることが好ましい。このようにハードコート層を設けることにより、反射防止フィルムに耐擦傷性をもたせることができるからである。

【0021】また上記請求項8に記載された発明においては、請求項9に記載するように、上記ハードコート層上に中屈折率層が形成されていることが好ましい。このように中屈折率層を形成することにより、反射防止効果を向上させることができるからである。

【0022】上記請求項5から請求項9までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項10に記載するように、上記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエスチルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることが好ましい。ポリエスチルフィルムは、透明性、耐熱性に優れているため、種々の用途における反射防止フィルムとして用いることができ、またトリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点でポリエスチルフィルムと同様に反射防止フィルムに適しているからである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の積層フィルムの製造方法は、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも酸化チタン膜を形成することを特徴とするものである。

【0024】本発明に用いられるプラズマCVD装置としては、高分子フィルムの温度制御が可能なものであれば特に限定されるものでなく、電源周波数やプラズマ生成方式においても特に制限はない。このようなプラズマCVD装置を用いて高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成した積層フィルムの製造方法について、図1を用いて説明する。

【0025】まず、ウェブ状の高分子フィルム1が基材巻き出し部2より巻きだされて、真空容器3中のプラズマCVDの反応室4に導入される。この反応容器3の全体は、真空ポンプ5により排気される。また、同時に反応室4には、原料ガス導入口6より規定流量の有機チタン化合物ガスと酸素ガスが供給され、反応室4の内部は、常に一定圧力のこれらのガスで満たされている。

【0026】次に、基材巻き出し部2より巻き出され、

反応室4に導入された高分子フィルム1は、反転ロール7を経て、成膜用ドラム8に巻き付き、成膜用ドラム8の回転と同期しながら反転ロール7'の方向に送られていく。この時、成膜用ドラム8は、温度コントロールが可能であり、この時、高分子フィルム1の表面温度と成膜用ドラム8の表面温度はほぼ等しい。従って、プラズマCVD時に酸化チタンが堆積する高分子フィルム1の表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この例においては、プラズマCVDにより酸化チタン膜12を高分子フィルム1上に成膜する場合の成膜温度を、その時の成膜用ドラム8の表面温度により表示する。

【0027】電極9と成膜用ドラム8との間には、電源10によりRF電圧が印加される。このとき、電源の周波数は、ラジオ波に限らず、直流からマイクロ波まで適当な周波数を使用することも可能である。そして、電極9と成膜用ドラム8の間にRF電圧を印加することにより、この両電極の周辺にプラズマ11が発生する。そして、このプラズマ11中で有機チタン化合物ガスと酸素ガスが反応し、酸化チタンを生成して成膜用ドラム8に巻き付いた高分子フィルム1上に堆積して、酸化チタン膜12が形成される。その後、酸化チタン膜12が表面に形成された高分子フィルム1は、反転ロール7'を経て、基材巻き取り部2'で巻き取られる。

【0028】上記のように、本発明においては、プラズマ11により有機チタン化合物ガスと酸素ガスが化学反応して生成した酸化チタンが、成膜用ドラム8により適切な温度に冷却された高分子フィルム1上に堆積して、酸化チタン膜を形成するので、高分子フィルム1が高温にさらされ、伸び、変形、カール等することなく、酸化チタン膜12の形成が可能である。さらに、本発明のプラズマCVD法においては、材料ガス流量・圧力、放電条件、高分子フィルム1の送りスピードのコントロールにより、形成される酸化チタン膜12の屈折率、膜厚等を広範囲でコントロールしうるため、材料を変更することなく、所望の光学特性の膜を得ることができる。

【0029】以下に本発明に使用される材料、条件等を更に詳しく説明する。

【0030】本発明の有機チタン化合物として使用可能な材料としては、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  (チタンテトラ*i*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$  (チタンテトラメトキシド)、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (チタンテトラエトキシド)、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$  (チタンテトラ*n*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$  (チタンテトラ*n*-ブトキシド)、 $\text{Ti}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$  (チタンテトラ*t*-ブトキシド)のチタンアルコキシドが挙げられる。その中でも、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  (チタンテトラ*i*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$  (チタンテトラ*t*-ブトキシド)が蒸気圧が高いという理由で好適である。

【0031】また、これらの有機チタン化合物は、液体気化器で蒸発されて有機チタン化合物ガスの状態で反応室に導入される。反応室内には、酸素ガスも導入される。この酸素ガスは、有機チタン化合物ガスと反応して酸化チタンを生成するための反応ガスとしての役割を担っている。また、希ガスを有機チタン化合物ガスのキャリアガスとして使用する場合もある。酸素ガスと有機チタン化合物ガスの流量比（酸素ガス／有機チタン化合物ガス）は、5以上であることが望ましい。この範囲より小さいと、膜中に混入する炭素量が増加し形成された酸化チタン膜の屈折率が減少する。反応室内の好適な圧力は、1 Torr以下である。圧力が1 Torrより大きくなると、形成された酸化チタン膜の屈折率、機械的強度の低下という問題が生じるからである。また、有機チタン化合物ガスの分圧は、 $10^{-1}$  Torr以下であることが好ましい。有機チタン化合物ガスの分圧が $10^{-1}$  Torrより大きくなると、反応室内で有機チタン化合物が液化するという問題が生じる。

【0032】本発明の使用可能な高分子フィルムとしては、透明性が必要であるが、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリウレタン系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、アクリロニトリルフィルム、メタクリロニトリルフィルム等が挙げられる。さらには、無色透明のフィルムがより好ましく使用できる。中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れ、好適に用いられ、光学異方性のない点でトリアセチルセルロースも好適に用いられる。高分子フィルムの厚みは、通常は $6\mu\text{m}$ ～ $188\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

【0033】本発明においては、成膜用ドラムは、温度コントロールが可能なので、プラズマCVD時に酸化チタンが堆積する高分子フィルムの表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この成膜温度は、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行う。この温度が $-10^{\circ}\text{C}$ より低くなると、形成される酸化チタン膜の屈折率が低下するので好ましくない。また、成膜温度が $150^{\circ}\text{C}$ を超えると、本発明で使用可能な基材の高分子フィルムの熱変形温度より高くなってしまうための成膜時の伸び、変形、カール等の問題を生じ好ましくない。

【0034】さらに、反射防止フィルムにわずかなうねり、変形、伸びも許されない高品質を要求される場合や、基材の高分子フィルムが $10\mu\text{m}$ 未満と薄く熱による伸び変形を受け易い場合は、 $-10^{\circ}\text{C}$ から高分子フィルムの $T_g$ 以下の温度で酸化チタン膜のプラズマCVD

成膜を行うことが特に望ましい。

【0035】上記図1に示す例では、成膜用ドラムに高分子フィルムを密着させ、この成膜用ドラムの温度を制御することにより、高分子フィルムの温度制御を行っていたが、本発明はこれに限定されるものでなく、プラズマCVDによる膜が形成される際の高分子フィルムの温度が制御できる方法であれば、例えば、反応室内の雰囲気温度を制御することにより高分子フィルムの温度制御を行う方法や、予め高分子フィルムを所定の温度とした後反応室内に送入する方法等、特に限定されるものではない。

【0036】プラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御された高分子フィルム上に酸化チタン膜に加えてシリカ膜を形成する方法は、酸化チタン膜と同様である。

【0037】本発明においてシリカ膜を形成するための原料としては、シラン、ジシラン、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、メチルトリメトキシシラン（MTMOS）、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン等のSi系化合物を用いることが可能である。

【0038】また、酸化チタン、シリカ膜の作製には、図2に示すようなプラズマCVD装置を用いることも可能である。当該プラズマCVD装置は容量結合型のプラズマCVD装置であり、その基本的構造及び原理は図1の装置と同様である。従って、当該装置においてもウェブ状の高分子フィルム21は基材巻き出し部22より巻きだされて、真空容器23中の反応室（a, b, c）に導入される。そして、当該反応室内の成膜用ドラム24上で所定の膜が形成され、基材巻き取り部26により巻き取られる。

【0039】図2に示す装置と図1に示す装置との差は、図1に示す装置においては、フィルム上に酸化チタン膜を形成するための反応室は一つしか設置されていないが、図2に示すプラズマCVD装置は、複数（3つ）の反応室を有している点にある。夫々の反応室（a, b, c）は隔離壁25で隔離されることで形成されている。ここで、以下の説明の便宜上、当該3つの反応室を右側から反応室a、反応室b、反応室cとする。そして、各反応室には、夫々電極版a1、b1、c1及び原料ガス導入口a2、b2、c2が設置されている。

【0040】各反応室（a, b, c）は、成膜用ドラム24の外周に沿って設置されている。これは、積層膜が形成される高分子フィルムは、図1に示す例で説明したように成膜用ドラム24と同期しながら反応室内に挿入され、かつ成膜用ドラム上において積層膜を形成するものであることから、このように配置することにより連続

して各膜を積層することができるからである。なお、図2に示す装置では反応室の数を3室としたが、本発明の積層フィルムの製造方法に用いるプラズマCVD装置としてはこれに限定されるものではなく、必要に応じて変更することができる。

【0041】上述したようなプラズマCVD装置によれば、各反応室へ導入する原料ガスを変化させることにより、夫々の反応室内で独立して膜を形成することが可能であることから、例えば、酸化チタン膜とシリカ膜との積層膜を高分子フィルム上に形成する場合は、反応室aに有機チタン化合物を含むガスを導入し、反応室bと反応室cにはケイ素を含むガスを導入することにより、高分子フィルム21が成膜用ドラム25を経て基材巻き取り部26へ巻き取られるまでに当該高分子フィルム21上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成することが可能となる。

【0042】さらに、上記の場合において反応室bと反応室cとに導入されたガスは、ケイ素を含むガスであるが、各々の反応室内の条件、例えばガスの流量や圧力、放電条件等を変化させることにより、反応室bと反応室cとで形成されるシリカ膜の特性を変化させることも可能である。当該装置により酸化チタン膜、シリカ膜、またこれらの膜の厚さや屈折率等を自在に組み合わせることが可能となる。

【0043】また、必ずしも夫々の反応室に異なる原料ガスを導入する必要もなく、例えば図2に示す反応室a、b、c全てに有機チタン化合物を含むガスを導入することで酸化チタン膜を形成し、その後一旦反応室a、b、cに導入されたガスを全て抜き、改めてケイ素を含むガスを反応室a、b、cに導入して上記酸化チタン膜の上にシリカ膜を形成することも可能である。

【0044】本発明においては、上述した図1に示すような装置で複数回高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよいし、上述したように図2に示す装置を用いて一回で高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよい。また、図2に示す装置を用いて複数回高分子フィルムを処理することにより、酸化チタン膜とシリカ膜とが交互に複数層積層された積層フィルムを得ることも可能である。

【0045】次に、本発明の反射防止フィルムについて説明する。

【0046】本発明の反射防止フィルムは、高分子フィルム上に少なくとも一層のプラズマCVD法で形成された屈折率が2.0以上2.9以下の酸化チタン膜を有することを特徴とするものである。このような反射防止フィルムは、成膜時に温度制御を行えば-10～150℃の温度範囲内で高分子フィルム上に酸化チタン膜を積層

することによって、高分子フィルムの劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。

【0047】以下、本発明の反射防止フィルムについて図面を参照して具体的に説明する。図3は、本発明の反射防止フィルムの一例を示すものである。この例に示される反射防止フィルムは、高分子フィルムとしてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを用い、このPETフィルム上にハードコート層、中屈折率層、酸化チタン膜、低屈折率層であるシリカ膜を順次積層されるものである。

【0048】また、本発明の反射防止フィルムは高分子フィルム上に少なくとも一層ずつの酸化チタン膜とシリカ膜が積層されているものである。

【0049】シリカ膜の形成位置は、特に限定されるものでなく、酸化チタン膜の上層に形成されていても下層に形成されていてもよいが、最外層にシリカ膜が形成されるような層構成とすることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大いからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。

【0050】本発明の反射防止フィルムにおいては、上記酸化チタン膜とシリカ膜との積層が上記図3に示す例のように、各々一層ずつ形成されたものであってもよいが、例えば、図4に示すような酸化チタン膜とシリカ膜とが各々二層ずつ高分子フィルムに形成されているもの等の複数層ずつ形成されたものであってもよい。このような構成とすることにより、反射防止効果が向上するからである。

【0051】また、本発明においては、上記図3および図4の例に示すように高分子フィルム上にハードコート層を設けてもよい。このようにハードコート層を設けることにより反射防止膜の機械的強度を増加することができるからである。このハードコート層の形成位置は、高分子フィルム上であって、例えば酸化チタン膜等プラズマCVD法により形成された層の下側の層として形成されることが好ましい。

【0052】さらに、本発明の反射防止フィルムにおいては、例えば図3に示す例のように、必要に応じて中屈折率層を形成してもよい。この中屈折率層は、高分子フィルムの屈折率と上記プラズマCVD法により形成された酸化チタン膜の屈折率との中間の屈折率を有するものであり、このような中屈折率層を酸化チタン膜と高分子フィルムとの間に設けることにより、さらに反射防止効果を向上させることができる。

【0053】次に、上記本発明の反射防止フィルムを構成する各層について説明する。

【0054】（酸化チタン膜）本発明における酸化チタ

ン膜は、プラズマCVD法により高分子フィルム上に積層され、屈折率が2.0以上2.9以下(波長 $\lambda=550\text{nm}$ )のものであれば特に限定されるものではない。

【0055】ここで、酸化チタン膜の屈折率は上記範囲の中でも、2.0~2.5( $\lambda=550\text{nm}$ )が好ましく、2.0~2.3( $\lambda=550\text{nm}$ )が特に好ましい。反射防止フィルムを形成する際においては、酸化チタン膜の屈折率は積層されている他の膜との関係で相対的に決定することが好ましく、積層膜全体としてのバランスにより反射防止効果を奏するものであるが、一般的な積層構造とした場合における酸化チタン膜の屈折率は上記のような範囲であることが好ましい。

【0056】本発明においては、特に高分子フィルムの温度が $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ に制御されて酸化チタン膜が積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層された酸化チタン膜は、基材に伸びや変形もなく膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。

【0057】本発明においては、特に、連続的に製造でき、かつ高分子フィルムの温度制御も正確に行うことができる点等の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェーブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマCVD装置、具体的には上述した図1に示すようなプラズマCVD装置により形成された酸化チタン膜を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【0058】また、反射防止フィルムにおける酸化チタン層に求められる光学特性は、その酸化チタン膜の屈折率が2.0以上であることが要求されるが、光学特性として屈折率が2.0以上を有していたとしても、基材に伸びや変形当該ある場合には製品としては不良品となることが多い。よって基材の被熱による変形、それに起因する酸化チタン膜の成膜阻害が起きないようにするためには、上記のように成膜温度をコントロールすることが好ましい。

【0059】(低屈折率層)本発明における低屈折率層は、上述したように酸化チタン膜と共に高分子フィルム上に形成され、これにより反射防止フィルムの反射防止効果を向上させるものである。低屈折率層の中でも、シリカ膜がプラズマCVD法により形成されたものが好ましく、特に好ましくは、高分子フィルムの温度が $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ に制御されてシリカが積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層されたシリカ膜は、膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。また、低屈折率層としては屈折率が1.3~

1.5のものが好ましく、その範囲にあるものとしては、例えば前記シリカ膜以外にも、フッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素等を用いてもよい。光学特性に関し、低屈折率材料に求められる物性はフッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素の方が前記シリカ膜よりも優れている。しかしながら、フッ化マグネシウム等は、機械強度や耐湿性等がシリカ膜に比べ劣るので、その用途によっては、強度層やバリア層を積層する等の手段との併用が好ましい。その点において、シリカ膜については、前記フッ化マグネシウム等の用に併用手段等を特に必要とせず、総合的には最も好適である。

【0060】本発明においては、上述した酸化チタン膜と同様の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、例えば、上記成膜用ドラムによりウェーブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマCVD装置により形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【0061】中でも、上記反応室が成膜用ドラムの外周に沿って少なくとも2室形成されたCVD装置、具体的には上述した図2に示すようなプラズマCVD装置により形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。上記反応室にそれぞれ酸化チタン膜用の原料と、低屈折率層用の原料を導入して反射防止フィルムの製造を行うことにより、一回の処理で酸化チタン膜と低屈折率層とが形成された反射防止フィルムを形成することができるからである。

【0062】(高分子フィルム)本発明の反射防止フィルムに使用することができる高分子フィルムは、可視光域で透明な高分子フィルムであれば特に限定されるものではない。具体的には、上述した積層フィルムの製造方法で説明したものをを用いることができる。本発明においては、中でも、一軸または二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムである。また、トリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点で同様に反射防止フィルムに適している。

【0063】このような高分子フィルムの厚みは、通常は $6\mu\text{m}\sim 188\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

【0064】(ハードコート層)本発明に用いられるハードコート層は、本発明の反射防止フィルムに強度を持たせることを目的として形成される層である。従って、反射防止フィルムの用途によっては必ずしも必要なものではない。

【0065】このようなハードコート層を形成するため

の材料としては、同様に可視光域で透明な材料であり反射防止フィルムに強度をもたせることができるものであれば特に限定されるものではなく、例えばUV硬化型アクリル系ハードコートや熱硬化型シリコン系コーティング等を用いることができる。

【0066】本発明に用いられるハードコート層の肉厚は、通常1〜30 $\mu$ mの範囲内である。また、このようなハードコート層の製造方法は、通常のコーティング方法を用いることも可能であり特に限定されるものではない。

【0067】(中屈折率層)本発明における中屈折率層は、反射防止機能を高めるために用いられる層であり、上記ハードコートと同様に必ずしも必要なものではない。このような中屈折率層は、可視光域で透明であり、かつ屈折率が1.5〜2.0の範囲内となる物質で形成された層であれば特に限定されるものではない。具体的な中屈折率層を形成するための物質としては、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $SiN$ 、 $SiON$ や、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO_2$ の微粒子を有機ケイ素化合物等に分散したもの等が好適に用いられる。また、中屈折率層は必ずしも一層である必要もなく複数の異なった層を積層して全体として上記の屈折率となるような層構成とすることにより当

該積層膜を中屈折率層とすることも可能である。

【0068】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0069】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0070】(実施例1)図1の装置を使用して、基材の高分子フィルムである厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に酸化チタン膜を形成した。有機チタン化合物ガスとしては、液体気化器を用いて150℃で気化させたチタンテトライソプロポキシド $Ti(i-OC_3H_7)_4$ を用い、酸素ガスと混合して原料ガス導入口より反応室内に導入した。有機チタン化合物ガス、酸素ガスの各々の流量は下記に示す。今回使用した図1のプラズマCVD装置は容量結合型で、高周波電源として13.56MHzのRF電源を用いた。また、連続成膜時の基材の高分子フィルムの送り速度は、10m/minである。その他の条件は、以下に記す。

【0071】

<成膜条件>

印加電力	2kW
チタンテトライソプロポキシドガス流量	100sccm
酸素ガス流量	1000sccm
成膜用ドラム表面温度(成膜温度)	0℃

【0072】上記のガス流量単位sccmは、standard cubic cm per minuteのことである。

【0073】以上の条件でポリエチレンテレフタレート

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚	233nm
成膜速度	2330nm/m
組成	Ti:O:C=27:53:20
屈折率( $\lambda=550nm$ )	2.00

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0075】

<酸化チタン膜測定に使用した装置>

膜厚測定	エリプソメーター
型番	UVISEL <sup>TM</sup> メーカー JOBIN YVON
組成分析光電子分光	
型番	ESCALAB220i-XL
メーカー	VG Scientific
屈折率測定	エリプソメーター
型番	UVISEL <sup>TM</sup> メーカー JOBIN YVON
構造測定	X線回折装置
型番	RINT 1500 メーカー 理化学電機株式会社

【0076】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度0℃において、屈折率2.00の均質な酸化チタン膜が、成膜速度2330nm/mと

フィルム上に形成した酸化チタン膜の測定結果を以下に示す。

【0074】

いう高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、この酸化チタン膜をエリプソメーターで測定した結果、 $\lambda=550nm$ での消衰係



数0.001で着色の問題が無いものであった。加えて、酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。

【0077】(実施例2)成膜温度が80℃であること  
 <酸化チタン膜測定結果>

膜厚  
 成膜速度  
 組成  
 屈折率( $\lambda=550\text{nm}$ )

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0079】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度80℃において、屈折率2.23の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムのT<sub>g</sub>(90℃)以下の温度で酸化チタン成膜を行ったため、成膜後のポリエチレン

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚  
 成膜速度  
 組成  
 屈折率( $\lambda=550\text{nm}$ )

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0082】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度100℃において、屈折率2.25の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、伸

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚  
 成膜速度  
 組成  
 屈折率( $\lambda=550\text{nm}$ )

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0085】成膜温度-20℃で酸化チタン膜を成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、全く伸び、変形がなかった。しかし、酸化チタン膜の屈折率が1.80で、一般に反射防止層の高屈折率層として必要とされる2.0の屈折率を得られず、使用に供するのには不適なものとなった。これは、屈折率が2.0に満たないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であって、

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚  
 成膜速度  
 組成  
 屈折率( $\lambda=550\text{nm}$ )

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0088】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度200℃においては、屈折率2.39の酸化チタン膜は形成されたが、基材のポリエチレンテレ

フタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく良好な状態であった。

【0078】

210nm  
 2100nm m/min  
 Ti:O:C=31:57:12

2.23

テレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく良好な状態であった。

【0080】(実施例3)成膜温度が100℃であること以外は実施例1と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例1と同様であった。結果を以下に記す。

【0081】

205nm  
 2050nm m/min  
 Ti:O:C=31:58:11

2.25

び、変形も少なく使用可能なものであった。

【0083】(比較例1)成膜温度が-20℃であること以外は実施例1と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例1と同様であった。結果を以下に記す。

【0084】

260nm  
 2600nm m/min  
 Ti:O:C=23:49:27

1.80

反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。

【0086】(比較例2)成膜温度が200℃であること以外は実施例1と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例1と同様であった。結果を以下に記す。

【0087】

195nm  
 1950nm m/min  
 Ti:O:C=34:61:5

2.39

フタレートフィルムが著しく伸び、変形してしまう不適な結果になった。

【0089】以上の結果を表1にまとめて示す。

【0090】

【表1】

試料	成膜温度 (°C)	高分子フィルム の伸び、変形	酸化チタン膜 屈折率	総合評価
比較例1	-20	◎	×	×
実施例1	0	◎	◎	◎
実施例2	80	◎	◎	◎
実施例3	100	○	◎	○
比較例2	200	×	◎	×

注) 表中の高分子フィルムの材質は全てポリエチレンテレフタレート (T<sub>g</sub> 90°C)

高分子フィルムの伸び、変形

◎: わずかな伸び、変形も無し      ○: 伸び、変形わずかで使用可能  
×: 著しい伸び、変形を生じた

酸化チタン膜の屈折率

◎: 2.0以上      ×: 2.0未満

【0091】表1より、成膜温度が-10～150°Cの条件においては、酸化チタン膜の屈折率も2.0以上で、一般に反射防止層の高屈折率層に要求される屈折率2.0以上を満たし、基材の高分子フィルムの伸び、変形もわずかで問題の無いレベルであった。さらに、高分子フィルムとして使用しているポリエチレンテレフタレートのT<sub>g</sub> (90°C) より低い温度で、かつ-10°C以上の成膜温度で酸化チタン膜を形成したサンプルは、屈折率も2.0以上で良好であり、加えて基材の高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、特に好適なサンプルを得られた。

【0092】-10°C未満の温度で成膜したサンプルは、形成された酸化チタン膜の屈折率が低く(1.80)、反射防止フィルムの高屈折率層としては不適なものであった。また、150°Cより高い温度で成膜したサンプルは、基材の高分子フィルムが熱のため、伸び、変形が著しく使用に供さないものであった。

【0093】(実施例4) 図5に示すように高分子フィルム30上にハードコート層31、中屈折率層32、高屈折率層33、低屈折率層34を形成し、反射防止フィルムを作成した。各層の形成条件を以下に記す。

【0094】<高分子フィルム(30)>  
ポリエチレンテレフタレートフィルム 厚さ100μm

【0095】<ハードコート層(31)>

紫外線硬化型樹脂 PET-D31 (大日精化工業

分光反射率測定 分光光度計

型番 UV-3100PC メーカー 島津製作所

【0101】(比較例3) 図5に示す高屈折率層33の形成条件を比較例1と同様にした他は、実施例4と同様の条件で反射防止フィルムを作成した。

【0102】上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。しかし、図7に示したように、人間が感知し易い550nm近傍での反射率が高く、反射防止効果が劣るものであった。このときの視感度反射率は1.6%と高く、不適なものであった。

(株)

塗工により形成

紫外線硬化条件 480mJ

厚さ 6μm

【0096】<中屈折率層(32)>

ZrO<sub>2</sub>微粒子コーティング液No. 1221 (ZrO<sub>2</sub>微粒子100重量部にたいし、バインダー(電離放射線硬化型有機ケイ素化合物)0.3重量部よりなるコーティング液: 住友大阪セメント(株))

ワイヤーバー塗工により形成

紫外線硬化条件 480mJ

厚さ88nm

【0097】<高屈折率層(33)>実施例2と同様の条件で形成。

【0098】<低屈折率層(34)>SiO<sub>2</sub>層をプラズマCVD法で形成。

【0099】上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。上記条件で作成した反射防止フィルムの反射分光特性を図6に示す。図6より、人間が感知し易い550nm近傍での反射率が低く、反射防止効果が良好であった。このときの視感度反射率は、0.7%と良好な値を示した。

【0100】分光反射率は、以下の装置で測定した。

【0103】(実施例5) 実施例5は、図2に示す装置を用いたものである。実施例5では、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)上にハードコート6μm及び中屈折率層88μmを順次コーティングしたものを用いた。また図2に示す反応室aでは酸化チタン膜を、反応室b、cではシリカ膜を形成するようにした。高周波電源として13.56MHzのRF電源を用い、連続成膜時の基材である高分子フィルムの送り速度は、20m/minとした。その他の条件は、以下に

示す通りである。

【0104】

＜酸化チタン成膜条件（反応室a）＞

印加電力	30kW
圧力	50mTorr
チタンテトライソプロポキシドガス流量	1slm
酸素ガス流量	10slm
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	-20℃

【0105】

＜シリカ成膜条件（反応室b、c）＞

印加電力	30kW
圧力	50mTorr
HMDSO流量	1slm
酸素ガス流量	10slm
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	-20℃

【0106】上記のガス流量単位slmは、standard liter per minuteのことである。

【0107】以上の条件で基材フィルム上に形成した積層膜の測定結果を以下に示す。

【0108】＜積層膜測定結果＞積層膜の層構成を図3に示す。また、当該積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、0.39%を得た。反射スペクトルを図8に示す。

【0109】そして、基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。また、当該積層膜を構成する各膜についてピール試験を行ったところ、全ての層が1kg/cm以上の密着強度を持っていることが分かった。

【0110】さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをLCD上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認した。

【0111】（実施例6）上記実施例5と同様に図2に示すプラズマCVD装置を用いて積層膜を形成した。本実施例で基材として厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）を用いた。また、本実施例においては、上記実施例5と異なり、まず3つの反応室（a、b、c）の全てにおいて酸化チタン膜を形成し、その後全ての反応室内でシリカ膜を形成した。そして、この工程を2回繰り返すことにより酸化チタン膜—シリカ膜—酸化チタン膜—シリカ膜たる積層膜を形成した。

【0112】なお、酸化チタン膜及びシリカ膜それぞれの成膜条件は上記実施例5と同様とした。

【0113】＜積層膜測定結果＞積層膜の層構成を図4に示す。ここで各膜の厚さは基材フィルムの送り速度により調整したものである。また、図4に示す積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、0.35%を得た。当該積層膜の反射スペクトルを図9に示す。基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。

【0114】また、当該積層膜を構成する各膜について

ピール試験を行ったところ、全ての層が1kg/cm以上の密着強度を持っていることが分かった。

【0115】さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをLCD上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認し、上記実施例5と同様の結果を得た。

【0116】（比較例4）上記実施例5と同様の層構成（図3参照）をもつ反射防止フィルムを熱CVD法で形成した。成膜を行う際の原料においても上記実施例5と同様の原料とし、成膜室の温度は400℃とした。

【0117】しかしながら、基材フィルムは熱により変形してしまい、反射防止フィルムを作製することは不可能であった。

【0118】（比較例5）次に上記実施例5と同様の層構成（図3参照）をもつ反射防止フィルムをスパッタ法で作製した。成膜速度は、酸化チタン膜については約50nm/min、シリカ膜については約100nm/minで行った。

【0119】当該スパッタ法により形成した層構成を図10に、またその反射スペクトルを図11に示す。

【0120】図10と図3とを比較すると、スパッタ法においては本発明の実施例とほぼ同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図11に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例5が0.39であるのに対し、スパッタ法により形成したものは0.41であることが分かった。また、各層のピール試験を行ったところ、本発明の実施例5により形成した層が1kg/cm以上の密着強度を持っていたのに対し、スパッタ法により形成した層は、約550g/cmと低い値であった。

【0121】よって、スパッタ法においては、本発明の実施例とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。

【0122】（比較例6）さらに、上記実施例5と同様

の層構成(図3参照)をもつ反射防止フィルムを真空蒸着法により作製した。この際、 $Ti_2O_3$ と $SiO_2$ を原料として用いた。成膜速度は、酸化チタン膜については約100nm/min、シリカ膜については約200nm/minで行った。

【0123】当該真空蒸着法により形成した層構成を図12に、またその反射スペクトルを図13に示す。

【0124】図12より真空蒸着法においても、上記スパッタ法と同様に層構成においては、本発明の実施例5と同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図13に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例5が0.39であるのに対し、真空蒸着法により形成したものは0.41であることが分かった。また、各層のピーク試験を行ったところ、本発明の実施例5により形成した層が1kg/cm以上の密着強度を持っていたのに対し、真空蒸着法により形成した層は、約200g/cmと低い値であった。

【0125】よって、真空蒸着法においては、本発明の実施例5とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、上記スパッタ法と同様に反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。

【0126】以上、それぞれの実施例と比較例とから明らかなように、本発明の実施例においては、基材の高分子フィルムの伸び、変形も無く、かつ、高屈折率層が高い屈折率を有するため反射防止効果が高い反射防止フィルムが得られる。

【0127】なお、上記の実施例及び比較例において形成された積層膜の膜厚は、各層の光学特性を考慮して視感度反射率が最小になるように設定した。例えば、実施例4に示す高屈折率層や低屈折率層においては、図1に示す装置を用いて各層を形成する際にフィルム送り速度の調整により所望の膜厚を得ている。

【0128】

【発明の効果】高分子フィルム上に酸化チタン膜及びシリカ膜等を成膜する際にプラズマCVD法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を-10~150℃に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく酸化チタン膜を成膜することが可能となる。また、シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きくなり、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができる。このよう

に、本発明により形成したフィルムは反射防止フィルムとしての利用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図2】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図3】本発明の反射防止フィルムの一態様である実施例5の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図4】本発明の反射防止フィルムの他の態様である実施例6の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図5】実施例4の反射防止フィルムの断面を示す概略図断面図である。

【図6】実施例4の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図7】比較例3の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図8】実施例5の積層膜の反射分光特性である。

【図9】実施例6の積層膜の反射分光特性である。

【図10】比較例5の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図11】比較例5の積層膜の反射分光特性である。

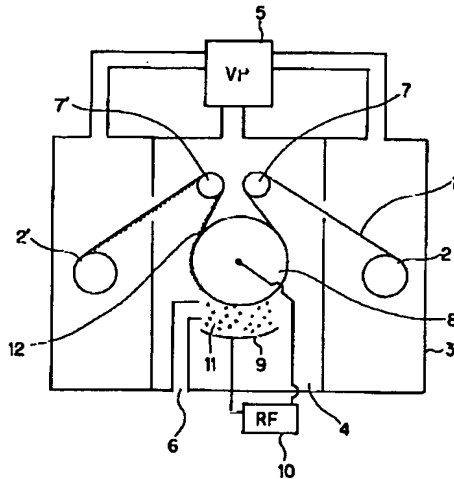
【図12】比較例6の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図13】比較例6の積層膜の反射分光特性である。

【符号の説明】

- 1、21、30…高分子フィルム
- 2、22…基材巻きだし部
- 2'、26…基材巻き取り部
- 3、23…真空容器
- 4、a、b、c…反応室
- 5…真空ポンプ
- 6、a2、b2、c2…原料ガス導入口
- 7…反転ロール
- 7'…反転ロール
- 8、24…成膜用ドラム
- 9、a1、b1、c1…電極
- 10…電源
- 11…プラズマ
- 12…酸化チタン膜
- 25…隔離壁
- 31…ハードコート層
- 32…中屈折率層
- 33…高屈折率層
- 34…低屈折率層

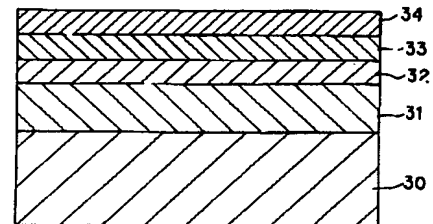
【図1】



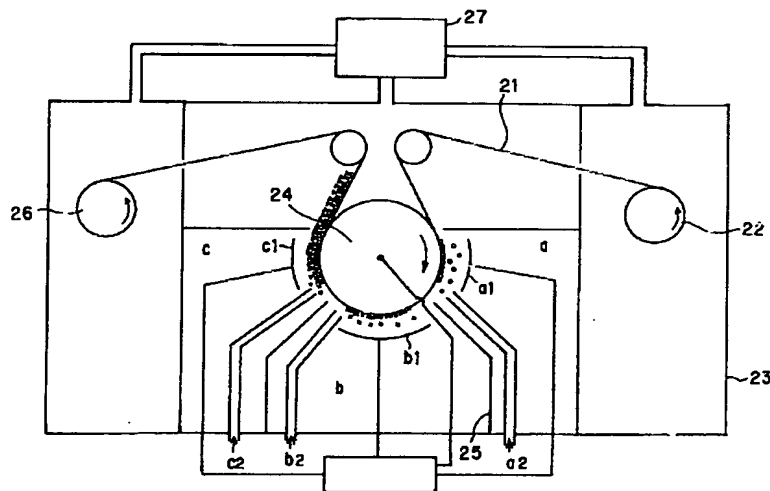
【図3】

低屈折率層 (シリカ層)	104.0 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	18.4 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

【図5】



【図2】



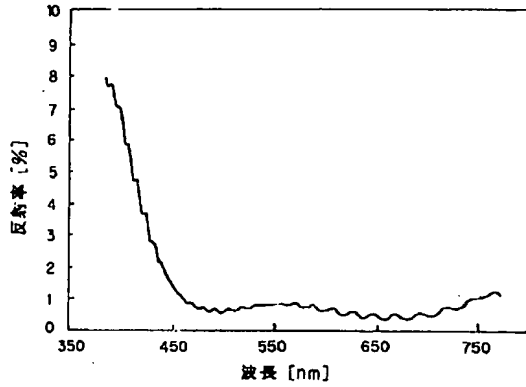
【図4】

低屈折率層 (シリカ層)	106.4 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	33.6 $\mu\text{m}$
低屈折率層 (シリカ層)	38.8 $\mu\text{m}$
酸化チタン層	20.8 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

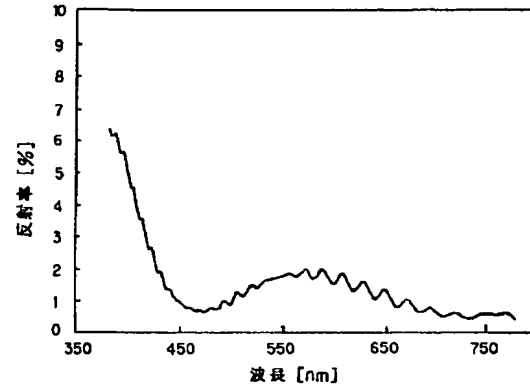
【図10】

シリカ	104.5 $\mu\text{m}$
酸化チタン	18.3 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PETフィルム	100.0 $\mu\text{m}$

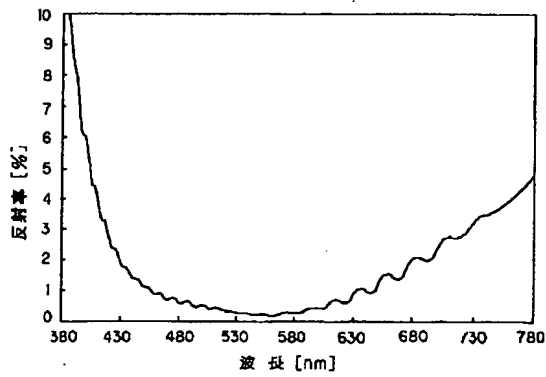
【図6】



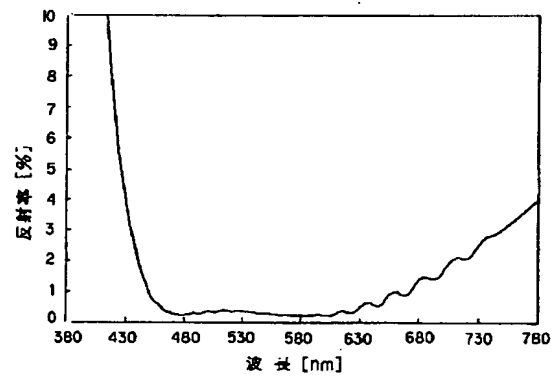
【図7】



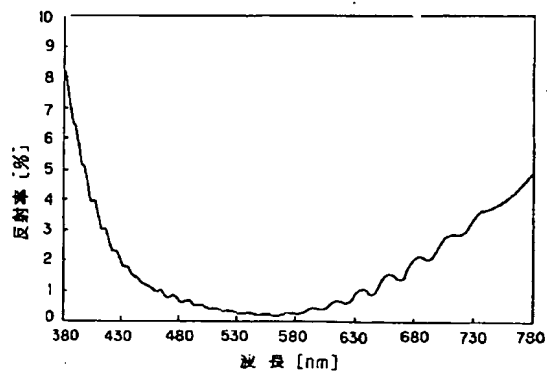
【図8】



【図9】



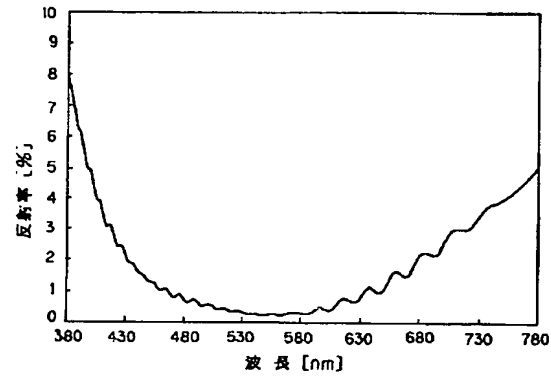
【図11】



【図12】

シリカ	103.4 $\mu\text{m}$
酸化チタン	26.8 $\mu\text{m}$
中屈折率層	88.0 $\mu\text{m}$
ハードコート層	6.0 $\mu\text{m}$
PE「フィルム	100.0 $\mu\text{m}$

【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 1/11

G 0 2 F 1/1335

// C 0 8 L 1:12

67:00

識別記号

F I

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 B 1/10

(参考)

A